

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

**Фізико-математичний факультет
Кафедра загальної фізики та фізики твердого тіла**

«На правах рукопису»

УДК 543.429.22.
544.175, 661.682.2.
544.022.341.

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри
Віталій КОТОВСЬКИЙ
(підпис) (ім'я, прізвище)

“ 12 ” травня 2021 р.

Магістерська дисертація

зі спеціальності 104 – фізика та астрономія

Освітньо – наукова програма «Комп'ютерне моделювання фізичних процесів»

на тему: Вплив умов синтезу на властивості парамагнітних центрів у кремнезем-вуглецевих нанокompозитах з цинком.

Виконав: студент другого (магістерського) рівня вищої освіти, групи ОФ-91мн
(шифр групи)

Мемон Валентин Саламович

(ПІБ)

(підпис)

Науковий керівник доцент, д.ф.-м.н., Савченко Дарія Вікторівна

(посада, науковий ступінь, вчене звання, ПІБ)

(підпис)

Консультант №1 доцент, канд.пед.наук Гарєєва Фаїна Максимівна

(назва розділу)

(науковий ступінь, вчене звання, , ПІБ)

(підпис)

Рецензент професор, д.ф.-м.н., Линчевський Ігор Валентинович

(посада, науковий ступінь, вчене звання, ПІБ)

(підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації немає запозичень з праць інших авторів без відповідних посилань.

Студент _____
(підпис)

Київ – 2021 року

АНОТАЦІЯ

ДО ЗВІТУ З МАГІСТЕРСЬКОЇ ДИСЕРТАЦІЇ

СТУДЕНТА ФМФ, 2 КУРСУ МАГІСТЕРСЬКОГО РІВНЯ ГР. ОФ-91мн

Мемона Валентина Саламовича

На тему: «Вплив умов синтезу на властивості парамагнітних центрів у кремнезем-вуглецевих нанокompозитах з цинком»

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, доцент кафедри загальної фізики та фізики твердого тіла Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» Савченко Дарія Вікторівна

Актуальність теми: Зазвичай чистий піровуглець у гідридних адсорбуючих карбонізованих кремнеземах ($\text{SiO}_2\text{:C}$) має відносно малу кількість активних центрів (окиснених груп), які відіграють важливу роль у зв'язуванні полярних молекул, оскільки вуглецевий шар має в основному неполярну передграфітову структуру з розміром базисних площин у графенових частинках порядку декількох нанометрів. Для збільшення кількості активних центрів на гібридних адсорбуючих поверхнях, може бути застосовані додаткове окиснення піровуглецю з формуванням COH , C=O , COOH , та ін. груп, змішані X/SiO_2 (X – фаза, що формується під час піролізу через доступність металевих атомів у прекурсорах) оксиди в якості підкладинок або металоорганічні сполуки в якості прекурсорів. Присутність вуглець-металевих сполук можуть змінювати не лише топологію, але й такі характеристики C/X/SiO_2 адсорбентів як розподіл поверхні

та каталітичні та адсорбуючі властивості. З іншого боку функціоналізація поверхні кремнезему витриманим розчином ацетилацетанотом цинку, який виявляє інтенсивну фотолюмінесценцію у видимому діапазоні, може бути перспективним для вироблення сучасних люмінофорів на основі даного матеріалу. Таким чином, вивчення електронної структури дефектів у кремнезем-вуглецевих нанокompозитах з цинком є важливою задачею для потенційних застосувань цих новітніх матеріалів.

Об'єкт дослідження: нанокompозити $\text{SiO}_2\text{:C/Zn}$, отримані інфільтрацією «витриманим» люмінесцентним розчином $\text{Zn}(\text{acac})_2$ з концентраціями 1% и 4% до та після термічного відпалу за 600°C в атмосфері повітря.

Предмет дослідження: модифікація електронних та магнітних властивостей нанокompозитів $\text{SiO}_2\text{:C/Zn}$ в залежності від концентрації розчину $\text{Zn}(\text{acac})_2$ та термообробки.

Мета роботи: з'ясування впливу концентрації розчину $\text{Zn}(\text{acac})_2$ та термообробки на властивості парамагнітних центрів у нанокompозитах $\text{SiO}_2\text{:C/Zn}$ та аналіз отриманих даних.

Методи дослідження: електронний парамагнітний резонанс.

Відомості про обсяг звіту, кількість ілюстрацій, таблиць, додатків і літературних найменувань за переліком використаних: 64 сторінок звіту, 30 ілюстрацій, 40 літературних найменувань.

Мета індивідуального завдання, використані методи та отримані результати: Методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) дослідити модифікацію електронних та магнітних властивостей нанокompозитів $\text{SiO}_2\text{:C/Zn}$, в залежності від концентрації розчину $\text{Zn}(\text{acac})_2$ та термообробки. За допомогою моделювання спектрів ЕПР визначити параметри сигналів, що роблять внесок у

спектр ЕПР, та проаналізувати їх температурну залежність (інтегральну інтенсивність та ширину лінії).

Встановлено особливості електронних та магнітних властивостей нанокompозитів $\text{SiO}_2\text{:C/Zn}$ в залежності від концентрації розчину Zn(асас)_2 та термообробки. Зокрема встановлено, що збільшення концентрації розчину Zn(асас)_2 та температури відпалу призводить до збільшення спінової концентрації парамагнітних центрів у нанокompозитах $\text{SiO}_2\text{:C/Zn}$. Встановлено, що спектр ЕПР у нанокompозитах $\text{SiO}_2\text{:C/Zn}$ складається з трьох сигналів, які було віднесено до обірваних зв'язків вуглецю, кисень-центрованого вуглецевого радикала та обірваних зв'язків кремнію. Виявлено слабку феромагнітну обмінну взаємодію в спіновій системі вуглецево-пов'язаних парамагнітних центрів. Встановлено, вуглецево-пов'язані парамагнітні центри у нанокompозитах $\text{SiO}_2\text{:C/Zn}$ знаходяться у sp^3 -гібризованому стані.

Результати, отримані в даній роботі, показують, що нанокompозити $\text{SiO}_2\text{:C/Zn}$, отримані інфільтрацією розчину Zn(асас)_2 з концентрацією 4% та відпалені за 600°C , що мають інтенсивну ФЛ та вищу спінову концентрацію кисень-центрованих вуглецевих радикалів є перспективними для застосування при створенні люмінофорів.

Перелік ключових слів (не більше 20): кремнезем-вуглецеві нанокompозити, вуглецево-пов'язані центри, обірвані зв'язки, обмінна взаємодія, електронний парамагнітний резонанс.

Підпис керівника _____

SUMMARY

On the topic «Effect of the synthesis conditions on the properties of paramagnetic centers in carbon-silica nanocomposites with zinc»

Scientific supervisor: doctor of physico-mathematical sciences, associate professor at Department of General Physics and Solid State Physics of the National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute" Dariya Savchenko

Actuality: Commonly the pure pyrocarbon in hydroid absorbent carbonized silica ($\text{SiO}_2\text{:C}$) has relatively low number of active centers (oxidized groups) that play an important role in polar molecules bonding, since the carbon layer has mainly non-polar pregraphitic structure with the size of basal planes in graphene particles about several nanometers. For the increase of the number of the active centers on the hydroid absorbent surfaces, the additional oxidation of pyrocarbon can be used with the formation of COH, C=O, COOH, etc. groups, mixed X/SiO_2 (X – is the phase formed upon pyrolysis due to the availability of metal atoms in precursors) oxides as a substrates or metal-organic compounds as a precursors. The presence of carbon-metal compounds can vary not only topology but also such characteristics of C/X/SiO_2 adsorbents as surface site distribution and catalytic and absorbance properties. From the other side the functionalization of silica surface by aged zinc acetylacetonate, having an intense photoluminescence in the visible range, can be perspective for the fabrication of modern phosphors based on this material. Thus, the study of electronic structure of defects in carbon-silica nanocomposites with zinc is an important task for the potential application of these novel materials.

The object of research: $\text{SiO}_2\text{:C/Zn}$ nanocomposites obtained by infiltration of “aged” luminescent $\text{Zn}(\text{acac})_2$ solution with concentrations of 1% and 4% before and after thermal annealing at 600°C in air.

The research subject: modification of electronic and magnetic properties of SiO₂:C/Zn nanocomposites depending on Zn(acac)₂ solution concentration and thermal treatment.

Purpose of work: identification of the effect of the Zn(acac)₂ solution concentration and thermal treatment on the properties of paramagnetic centers in SiO₂:C/Zn nanocomposites and analysis of the obtained data.

Research methods: electron paramagnetic resonance

The work contains: references – 40, pages –64, figures –30.

The purpose of the individual task, the methods used and the results obtained: to study the modification of electronic and magnetic properties of SiO₂:C/Zn nanocomposites depending on Zn(acac)₂ solution concentration and thermal treatment using the electron paramagnetic resonance (EPR) method. To obtain the parameters of signals that contribute the EPR spectrum and analyze their temperature dependence (integral intensity and linewidth) using EPR spectra simulation.

The electronic and magnetic features of SiO₂:C/Zn nanocomposites, depending on the Zn(acac)₂ solution concentration and thermal treatment, have been defined. Particularly, it was found that the increase of Zn(acac)₂ solution concentration and annealing temperature results in the increase of spin concentration of paramagnetic centers in SiO₂:C/Zn nanocomposites. It was established that EPR spectrum in SiO₂:C/Zn nanocomposites is composed from three signals that were related to silicon dangling bonds, oxygen-centered carbon radical and carbon dangling bonds. The weak ferromagnetic exchange interaction in the carbon-related paramagnetic centers spin system was revealed. It was found that the carbon-related paramagnetic centers in SiO₂:C/Zn nanocomposites are in sp^3 -hybridized state.

The obtained results in this work demonstrate that SiO₂:C/Zn nanocomposites obtained by infiltration of Zn(acac)₂ solution with concentrations of 4% after thermal annealing at 600°C, are perspective for the application in phosphors fabrication.

Keywords: silica-carbon nanocomposites, carbon-related centers, dangling bonds, exchange interaction, electron paramagnetic resonance.

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського»**

Інститут/факультет _____ фізико-математичний _____
(повна назва)

Кафедра _____ загальної фізики та фізики твердого тіла _____
(повна назва)

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо-науковою програмою «Комп'ютерне моделювання фізичних процесів»

Спеціальність _____ 104 – фізика та астрономія _____

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри
Віталій КОТОВСЬКИЙ

(підпис) (ім'я, прізвище)
«01» вересня 2020р.

**ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію студенту**

Мемон Валентин Саламович

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема дисертації: «Вплив умов синтезу на властивості парамагнітних центрів у кремнезем-вуглецевих нанокompозитах з цинком»

Науковий керівник дисертації Савченко Дарія Вікторівна д.ф.-м.н.

затверджені наказом по університету «26» березня 2021 р. № 901С

2. Строк подання студентом дисертації: _____ 14.05.2021 _____

3. Об'єкт дослідження: нанокompозити $\text{SiO}_2\text{:C/Zn}$, отримані інфільтрацією «витриманим» люмінесцентним розчином $\text{Zn}(\text{acac})_2$ з концентраціями 1% и 4% до та після термічного відпалу за 600°C в атмосфері повітря.

4. Предмет дослідження(Вихідні дані – для магістерської дисертації за освітньо-професійною програмою): модифікація електронних та магнітних

властивостей нанокompозитів $\text{SiO}_2\text{:C/Zn}$ в залежності від концентрації розчину $\text{Zn}(\text{acac})_2$ та термообробки.

5. Перелік завдань, які потрібно розробити:

- провести аналіз літератури за темою: «Вплив умов синтезу на властивості парамагнітних центрів у кремнезем-вуглецевих нанокompозитах з цинком»;
- ознайомитись з будовою та порядком роботи на спектрометрі ЕПР;
- з'ясувати особливості електронних та магнітних властивостей $\text{SiO}_2\text{:C/Zn}$, синтезованих з різною концентрацією $\text{Zn}(\text{acac})_2$ та з різною термообробкою, у широкому температурному інтервалі;

6. Перелік графічного (ілюстративного) матеріалу:

Рисунків – 30.

7. Орієнтовний перелік публікацій:

1). **Savchenko, D.V.** EPR study of nanosized fumed silica incorporated with aged $\text{Zn}(\text{acac})_2$ ethanol solution / D.V. Savchenko, V.S. Memon, O.P. Kuz, A.V. Vasin, D.V. Kysil, A.V. Rusavsky, A.N. Nazarov, E.N. Kalabukhova // Тези Восьмої міжнародної науково-практичної конференції «Нанотехнології та наноматеріали» (НАНО-2020), Львів, Україна, 26-29 серпня 2020, С. 492.

2). **Мемон, В. С.** Властивості парамагнітних центрів у кремнеземах, інфільтрованих люмінесцентним розчином ацетилацетоната цинку / В. С. Мемон, Д.В.Савченко // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА–2020, 6-7 жовтня, 2020 : зб. тез / Львівський національний університет імені Івана Франка. – Львів, 2020. – С. А8.

3). **Мемон, В. С.** Властивості парамагнітних центрів у кремнеземах, інфільтрованих розчином сахарози / В. С. Мемон, Д.В.Савченко // VI Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА: СТАН, ДОСЯГНЕННЯ І ПЕРСПЕКТИВИ» 16-17 жовтня, 2020 : зб. мат. конф. / Луцький національний технічний університет. – Луцьк, 2020. – С. 19-20.

4). **Savchenko D.V.**, EPR study of paramagnetic centers in $\text{SiO}_2\text{:C:Zn}$ nanocomposites obtained by infiltration of luminescent $\text{Zn}(\text{acac})_2$ solution / D.V. Savchenko, V.S. Memon, A.V. Vasin, D.V. Kysil, A.V. Rusavsky, O.P. Kuz, F.M. Gareeva, E.N. Kalabukhova // SPQEO, Vol. 24(2) (2021) – у друку.

8. Консультанти розділів дисертації

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		Завдання видав	Завдання прийняв
№1 Властивості кремнезем-вуглецевих нанокмполитів	Доцент канд.пед.наук Гарєєва Фаїна Максимівна	01.09.2020	09.03.2021

9. Дата видачі завдання: 01.09.2021

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Строк виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Проходження інструктажу з техніки безпеки та охорони праці	25.11.2019	Виконано
2	Ознайомлення з місцем роботи	25.11.2019	Виконано
3	Вивчення літературних джерел, складання огляду літератури	25.11.2019 – 15.03.2020	Виконано
4	Наукові дослідження за темою МД	03.12.2019 – 06.12.2019	Виконано
5	Пошук і добір фактичних матеріалів, їх групування	28.11.2019 – 15.02.2021	Виконано
6	Аналіз отриманих результатів	07.12.2019 – 09.09.2020	Виконано
7	Підготовка розділів МД на основі отриманих даних по темі МД	10.09.2020 – 08.03.2021	Виконано
8	Підготовка звіту з МД та оформлення презентацій до захисту	15.03.2021 – 28.04.2021	Виконано
9	Надання роботи на перевірку керівнику МД	29.04.2021	Виконано
10	Отримання відгуку від керівника МД	30.04.2021	Виконано
11	Перевірка МД на плагіат	05.05.2021	Виконано
12	Формування плану публікацій по темі МД або документів по впровадженню (лист з підприємства	06.05.2021	Виконано

	або подання проекту впровадження в «КПІ ім. Ігоря Сікорського»)		
13	Подання МД на рецензію	08.05.2021	Виконано
14	Здача МД на нормо-контроль (додержання вимог до оформлення МД)	14.05.2021	Виконано
15	Попередній захист МД	12.05.2021	Виконано
16	Виправлення матеріалу МД згідно з зауваженнями комісії на попередньому захисті	12.05.2021 – 14.05.2021	Виконано
17	Здача МД (друкований та електронний варіанти), Відгуку та Рецензії на кафедрі загальної фізики та ФТТ	17.05.2021	Виконано
18	Відправка анотації МД на сайт кафедри загальної фізики та ФТТ	14.05.2021	Виконано
19	Остаточний захист МД	19.05.2021	Виконано
20	Відправка матеріалів МД у бібліотеку «КПІ ім. Ігоря Сікорського» та сайт кафедри загальної фізики та ФТТ	14.05.2021	Виконано

Студент

Науковий керівник МД

(підпис)

(підпис)

В. С. Мемон

(ініціали, прізвище)

Д. В. Савченко

(ініціали, прізвище)

РЕФЕРАТ

Актуальність теми: Зазвичай чистий піровуглець у гідридних адсорбуючих карбонізованих кремнеземах ($\text{SiO}_2\text{:C}$) має відносно малу кількість активних центрів (окиснених груп), які відіграють важливу роль у зв'язуванні полярних молекул, оскільки вуглецевий шар має в основному неполярну передграфітову структуру з розміром базисних площин у графенових частинках порядку декількох нанометрів. Для збільшення кількості активних центрів на гібридних адсорбуючих поверхнях, може бути застосовані додаткове окиснення піровуглецю з формуванням CON , C=O , COOH , та ін. груп, змішані X/SiO_2 (X – метал) оксиди в якості підкладинок або металоорганічні сполуки в якості прекурсорів. Присутність вуглець-металевих сполук можуть змінювати не лише топологію, але й такі характеристики C/X/SiO_2 адсорбентів як розподіл поверхні та каталітичні та адсорбуючі властивості. З іншого боку функціоналізація поверхні кремнезему витриманим розчином ацетилацетанотом цинку, який виявляє інтенсивну фотолюмінесценцію у видимому діапазоні, може бути перспективним для вироблення сучасних люмінофорів на основі даного матеріали. Таким чином, вивчення електронної структури дефектів у кремнезем-вуглецевих нанокompозитах з цинком є важливою задачею для потенційних застосувань цих новітніх матеріалів.

Об'єкт дослідження: нанокompозити $\text{SiO}_2\text{:C/Zn}$, отримані інфільтрацією «витриманим» люмінесцентним розчином Zn(асас)_2 з концентраціями 1% и 4% до та після термічного відпалу за 600°C в атмосфері повітря.

Предмет дослідження: модифікація електронних та магнітних властивостей нанокompозитів $\text{SiO}_2\text{:C/Zn}$ в залежності від концентрації розчину Zn(асас)_2 та термообробки.

Мета роботи: з'ясування впливу концентрації розчину $\text{Zn}(\text{acac})_2$ та термообробки на властивості парамагнітних центрів у нанокompозитах $\text{SiO}_2\text{:C/Zn}$ та аналіз отриманих даних.

Методи дослідження: електронний парамагнітний резонанс.

Задачі дослідження: провести аналіз літератури за темою «Вплив умов синтезу на електронну структуру парамагнітних центрів у карбонізованих кремнеземах»; методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) дослідити модифікацію електронних та магнітних властивостей нанокompозитів $\text{SiO}_2\text{:C/Zn}$, в залежності від концентрації розчину $\text{Zn}(\text{acac})_2$ та термообробки.

Наукова новизна одержаних результатів: Встановлено, що збільшення концентрації розчином $\text{Zn}(\text{acac})_2$ та термічного відпалу спричиняє збільшення спінової концентрації парамагнітних центрів у нанокompозитах $\text{SiO}_2\text{:C/Zn}$. Встановлено, що спектр ЕПР у нанокompозитах $\text{SiO}_2\text{:C/Zn}$ складається з трьох сигналів, які було віднесено до обірваних зв'язків вуглецю, кисень-центрованого вуглецевого радикала та обірваних зв'язків кремнію. Виявлено слабку феромагнітну обмінну взаємодію в системі вуглецево-пов'язаних парамагнітних центрів. Встановлено, що вуглецево-пов'язані парамагнітні центри у нанокompозитах $\text{SiO}_2\text{:C/Zn}$ знаходяться у sp^3 -гібризованому стані.

Практичне значення одержаних результатів: Нанокompозити $\text{SiO}_2\text{:C/Zn}$, отримані інфільтрацією розчину $\text{Zn}(\text{acac})_2$ з концентрацією 4%, що мають інтенсивну ФЛ та вищу спінову концентрацію кисень-центрованих вуглецевих радикалів є перспективними для застосування при створенні люмінофорів.

Публікації.

1). *Savchenko, D.V.* EPR study of nanosized fumed silica incorporated with aged $\text{Zn}(\text{acac})_2$ ethanol solution / D.V. Savchenko, **V.S. Memon**, O.P. Kuz, A.V. Vasin, D.V. Kysil, A.V. Rusavsky, A.N. Nazarov, E.N. Kalabukhova // Тези Восьмої

міжнародної науково-практичної конференції «Нанотехнології та наноматеріали» (НАНО-2020), Львів, Україна, 26-29 серпня 2020, С. 492.

2). **Мемон, В. С.** Властивості парамагнітних центрів у кремнеземах, інфільтрованих люмінесцентним розчином ацетилацетоната цинку / В. С. Мемон, Д.В.Савченко // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА–2020, 6-7 жовтня, 2020 : зб. тез / Львівський національний університет імені Івана Франка. – Львів, 2020. – С. А8.

3). **Мемон, В. С.** Властивості парамагнітних центрів у кремнеземах, інфільтрованих розчином сахарози / В. С. Мемон, Д.В.Савченко // VI Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА: СТАН, ДОСЯГНЕННЯ І ПЕРСПЕКТИВИ» 16-17 жовтня, 2020 : зб. мат. конф. / Луцький національний технічний університет. – Луцьк, 2020. – С. 19-20.

4). *Savchenko D.V.*, EPR study of paramagnetic centers in $\text{SiO}_2\text{:C:Zn}$ nanocomposites obtained by infiltration of luminescent $\text{Zn}(\text{acac})_2$ solution / D.V. Savchenko, **V.S. Memon**, A.V. Vasin, D.V. Kysil, A.V. Rusavsky, O.P. Kuz, F.M. Gareeva, E.N. Kalabukhova // SPQEO, Vol. 24(2) (2021) – у друку.

Апробація результатів дисертації: Результати роботи представлені на трьох науково-практичних конференціях та прийнято до друку у фаховому виданні України категорії «А», що входить до БД Scopus/WoS.

Ключові слова: кремнезем-вуглецеві наноккомпозити, вуглецево-пов'язані центри, обірвані зв'язки, обмінна взаємодія, електронний парамагнітний резонанс.

В роботі наведено: використаної літератури - 40, сторінок - 64, рисунків - 30.

ABSTRACT

Actuality: Commonly the pure pyrocarbon in hydroid absorbent carbonized silica ($\text{SiO}_2\text{:C}$) has relatively low number of active centers (oxidized groups) that play an important role in polar molecules bonding, since the carbon layer has mainly non-polar pregraphitic structure with the size of basal planes in graphene particles about several nanometers. For the increase of the number of the active centers on the hydroid absorbent surfaces, the additional oxidation of pyrocarbon can be used with the formation of COH, C=O, COOH, etc. groups, mixed X/SiO_2 (X – is the phase formed upon pyrolysis due to the availability of metal atoms in precursors) oxides as a substrates or metal-organic compounds as a precursors. The presence of carbon-metal compounds can vary not only topology but also such characteristics of C/X/SiO_2 adsorbents as surface site distribution and catalytic and absorbance properties. From the other side the functionalization of silica surface by aged zinc acetylacetonate, having an intense photoluminescence in the visible range, can be perspective for the fabrication of modern phosphors based on this material. Thus, the study of electronic structure of defects in carbon-silica nanocomposites with zinc is an important task for the potential application of these novel materials.

The object of research: $\text{SiO}_2\text{:C/Zn}$ nanocomposites obtained by infiltration of “aged” luminescent $\text{Zn}(\text{acac})_2$ solution with concentrations of 1% and 4% before and after thermal annealing at 600°C in air.

The research subject: modification of electronic and magnetic properties of $\text{SiO}_2\text{:C/Zn}$ nanocomposites depending on $\text{Zn}(\text{acac})_2$ solution concentration and thermal treatment.

Purpose of work: identification of the effect of the $\text{Zn}(\text{acac})_2$ solution concentration and thermal treatment on the properties of paramagnetic centers in $\text{SiO}_2\text{:C/Zn}$ nanocomposites and analysis of the obtained data.

Research methods: electron paramagnetic resonance

Research tasks: to study the modification of electronic and magnetic properties of SiO₂:C/Zn nanocomposites depending on Zn(acac)₂ solution concentration and thermal treatment using the electron paramagnetic resonance (EPR) method. To obtain the parameters of signals that contribute the EPR spectrum and analyze their temperature dependence (integral intensity and linewidth) using EPR spectra simulation.

The novelty of the research: it was found that the increase of Zn(acac)₂ solution concentration and annealing temperature results in the increase of spin concentration of paramagnetic centers in SiO₂:C/Zn nanocomposites. It was established that EPR spectrum in SiO₂:C/Zn nanocomposites is composed from three signals that were related to silicon dangling bonds, oxygen-centered carbon radical and carbon dangling bonds. The weak ferromagnetic exchange interaction in the carbon-related paramagnetic centers spin system was revealed. It was found that the carbon-related paramagnetic centers in SiO₂:C/Zn nanocomposites are in sp^3 -hybridized state.

The practical significance of the obtained results: The obtained results in this work demonstrate that SiO₂:C/Zn nanocomposites obtained by infiltration of Zn(acac)₂ solution with concentrations of 4% after thermal annealing at 600°C, are perspective for the application in phosphors fabrication.

Publications:

1). *Savchenko, D.V.* EPR study of nanosized fumed silica incorporated with aged Zn(acac)₂ ethanol solution / D.V. Savchenko, **V.S. Memon**, O.P. Kuz, A.V. Vasin, D.V. Kysil, A.V. Rusavsky, A.N. Nazarov, E.N. Kalabukhova // Тези Восьмої міжнародної науково-практичної конференції «Нанотехнології та наноматеріали» (НАНО-2020), Львів, Україна, 26-29 серпня 2020, С. 492.

2). **Мемон, В. С.** Властивості парамагнітних центрів у кремнеземах, інфільтрованих люмінесцентним розчином ацетилацетоната цинку /

В. С. Мемон, Д.В.Савченко // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА–2020, 6-7 жовтня, 2020 : зб. тез / Львівський національний університет імені Івана Франка. – Львів, 2020. – С. А8.

3). **Мемон, В. С.** Властивості парамагнітних центрів у кремнеземах, інфільтрованих розчином сахарози / В. С. Мемон, Д.В.Савченко // VI Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА: СТАН, ДОСЯГНЕННЯ І ПЕРСПЕКТИВИ» 16-17 жовтня, 2020 : зб. мат. конф. / Луцький національний технічний університет. – Луцьк, 2020. – С. 19-20.

4). *Savchenko D.V.*, EPR study of paramagnetic centers in SiO₂:C:Zn nanocomposites obtained by infiltration of luminescent Zn(acac)₂ solution / D.V. Savchenko, **V.S. Memon**, A.V. Vasin, D.V. Kysil, A.V. Rusavsky, O.P. Kuz, F.M. Gareeva, E.N. Kalabukhova // SPQEO, Vol. 24(2) (2021) – у друку.

The approbation of the results: The results obtained in the master thesis were presented at three scientific-practical conferences and are accepted for the publication in the journal listed in the category “A” from the List of Professional Publications of Ukraine that are referenced in Scopus/WoS databases.

Keywords: silica-carbon nanocomposites, carbon-related centers, dangling bonds, exchange interaction, electron paramagnetic resonance

The thesis contains: references – 40, pages –64, figures –30.

ЗМІСТ

ВСТУП	
РОЗДІЛ I ВЛАСТИВОСТІ КРЕМНЕЗЕМ-ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОКОМПОЗИТІВ	17
1.1 Гібридизація атомів вуглецю	17
1.2 Властивості пірогенного кремнезему	21
1.3 Ацетилацетонат цинку	26
1.4 Нанокompозити на основі кремнезему з цинком	30
Висновки до I-го розділу	33
РОЗДІЛ II ЕЛЕКТРОННИЙ ПАРАМАГНІТНИЙ РЕЗОНАНС	34
2.1 Парамагнетизм.	34
2.2 Ефект Зеемана. Резонансна умова ЕПР. g-фактор.....	39
2.3 Спінова концентрація парамагнітних центрів.	48
2.4 Ширина лінії ЕПР.	50
2.5 Форма сигналів ЕПР.	53
Висновки до II-го розділу.....	55
РОЗДІЛ III ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ДОСЛІДЖУВАНІ ЗРАЗКИ	56
3.1 Будова та принцип роботи спектрометра ЕПР	56
3.2 Обробка експериментальних даних у програмному модулі Easyspin	63
3.3 Досліджувані зразки	70
Висновки до III-го розділу	71
РОЗДІЛ IV ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ АНАЛІЗ	72
4.1 Експериментальні результати.....	72
4.2 Аналіз експериментальних результатів	75
Висновки до IV-го розділу	80
ВИСНОВКИ.....	81
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ	82

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ

C – вуглець

θ – температура Кюрі-Вейса

SiO₂ – пірогенний кремнезем

SiO₂:C – карбосил, кремнезем-вуглецевий нанокompозит

SiO₂:C/Zn – кремнезем-вуглецевий нанокompозит з цинком

Zn₂SiO₄ – силікат цинку

Zn(acac)₂ – ацетилацетонат цинку

Zn(acac)₂/C₂H₅OH – етаноловий розчин ацетилацетонат цинку

ZnO – оксид цинка

T_{ann} – температура відпалу

ДФПГ – дефінілпикрилгідрозил

ЕПР – електронний парамагнітний резонанс

НВЧ – надвисока частота

ФЛ – фотолюмінесценція

ВСТУП

Для створення матеріалів різного функціонального призначення, що мають високий ступінь експлуатаційних властивостей, часто використовують наноструктуровані композити. Розробка ефективних підходів до формування наноструктурованих систем дозволяє реалізовувати принципово нові технологічні рішення у створенні матеріалів для нанорозмірних приладів, мініатюрних сенсорів, носіїв каталізаторів, сорбентів, матеріалів для сучасних джерел енергії. Останнім часом інтенсивно проводяться роботи по створенню неорганічних нанокомпозитів, що обумовлено особливими фізико-хімічними властивостями таких матеріалів та перспективами створення на їх основі нових ефективних адсорбентів, каталізаторів, джерел струму, сенсорів, композиційних матеріалів, тощо.

Адсорбуючі кремнеземи (SiO_2) мають широке застосування у різних областях для розділу сумішей, очистки речовин, для глибокого зневоднення різних газів та рідин, а також в якості носіїв активної фази гетерогенних каталізаторів. В залежності від області застосування до сорбентів пред'являють різні вимоги: висока питома поверхня, механічна та хімічна стійкість, енергетична однорідність активних центрів поверхні, можливість багаторазової регенерації, тощо. Цим основним вимогам в найбільшій ступені відповідають кремнеземні сорбенти. В останнє десятиліття також широкого розповсюдження набули хімічні модифіковані кремнеземи, що мають хімічно-пов'язані з поверхнею різні органічні фрагменти. До них відносяться карбонізовані кремнеземи ($\text{SiO}_2\text{:C}$), попит на які дуже сильно зріс в останні роки, оскільки вони поєднують переваги як кремнеземних так і вуглецевих сорбентів.

Зазвичай чистий піровуглець у гідридних адсорбуючих карбонізованих кремнеземах має відносно малу кількість активних центрів (окиснених груп), які відіграють важливу роль у зв'язуванні полярних молекул, оскільки вуглецевий

шар має в основному неполярну передграфітову структуру з розміром базисних площин у графенових частинках порядку декількох нанометрів. Для збільшення кількості активних центрів на гібридних адсорбуючих поверхнях, можуть бути застосовані додаткове окиснення піровуглецю з формуванням COH , C=O , COOH , та ін. груп, змішані X/SiO_2 (X – фаза, що формується під час піролізу через доступність металевих атомів у прекурсорах) оксиди в якості підкладинок або металоорганічні сполуки в якості прекурсорів. Присутність вуглець-металевих сполук можуть змінювати не лише топологію, але й такі характеристики C/X/SiO_2 адсорбентів як розподіл поверхні та каталітичні та адсорбуючі властивості.

З іншого боку функціоналізація поверхні кремнезему витриманим розчином ацетилацетанотом цинку, який виявляє інтенсивну фотолюмінесценцію у видимому діапазоні, може бути перспективним для вироблення сучасних люмінофорів на основі даного матеріалу. Таким чином, вивчення електронної структури дефектів у кремнезем-вуглецевих нанокompозитах з цинком є важливою задачею для потенційних застосувань цих новітніх матеріалів.

Електронний парамагнітний резонанс (ЕПР) є ефективним неруйнівним методом дослідження, який дає можливість визначити природу парамагнітних центрів у нанокompозитах, встановити їх електронні та магнітні властивості. Зокрема, використовуючи метод ЕПР у вуглецевомістких нанокompозитах можна отримати таку цінну інформацію про парамагнітні центри як їх спінову концентрацію, температурну поведінку, локальну симетрію та тип оточуючих ядер, часи спінової релаксації, тип локалізації, а також встановити тип взаємодії між локалізованими та нелокалізованими електронами в спіновій системі. Тому, застосування методу ЕПР для вивчення електронної структури дефектів у кремнезем-вуглецевих нанокompозитах з цинком є цілком обґрунтованим, а співставлення отриманих результатів з даними оптичної спектроскопії надасть

важливу інформацію для подальшого застосування даних матеріалів в оптоелектроніці.

РОЗДІЛ І ВЛАСТИВОСТІ КРЕМНЕЗЕМ-ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОКОМПОЗИТІВ

1.1 Гібридизація атомів вуглецю

Вуглець, що знаходиться у складі органічних сполук, виявляє постійну валентність. Він має три основні типи гібридизації, що характерні для атомів вуглецю (C): sp^1 , sp^2 , sp^3 .

У першому випадку (sp) по одній s - та p -орбіталі утворюють 2 sp -гібридні орбіталі, однакові за формою та енергією, а негібридизовані дві $2p$ атомні орбіталі є вищими за енергією та мають форму гантелі. Дві гібридні орбіталі sp атомні орбіталі розташовуються під кутом 120° одна до одної.

У другому випадку (sp^2) гібридизації одна $2s$ -орбіталь та дві $2p$ -орбіталі утворюють три sp^2 -гібридні орбіталі, однакові за формою та енергією, а негібридизована $2p$ атомна орбіталь є вищою за енергією та має форму гантелі. Три гібридні орбіталі розташовуються під кутом 120° одна до одної та напрямлені до вершин правильного трикутника, в центрі якого знаходиться ядро атома.

На останньому енергетичному рівні (sp^3) атома вуглецю міститься 4 електрони, два з яких займають $2s$ -орбіталь, що мають значну сферичну форму, а два електрони займають $2p$ -орбіталі, що мають гантелеподібну форму (Рисунок 1.1). При збудженні один електрон з $2s$ -орбіталі може перейти на одну з вакантних $2p$ -орбіталей. Цей перехід вимагає деяких енергетичних затрат (403

кДж/моль). У результаті збуджений атом вуглецю має 4 неспарених електрони і його електронна конфігурація виражається формулою $2s^1 2p^3$. (Рисунок 1.2)

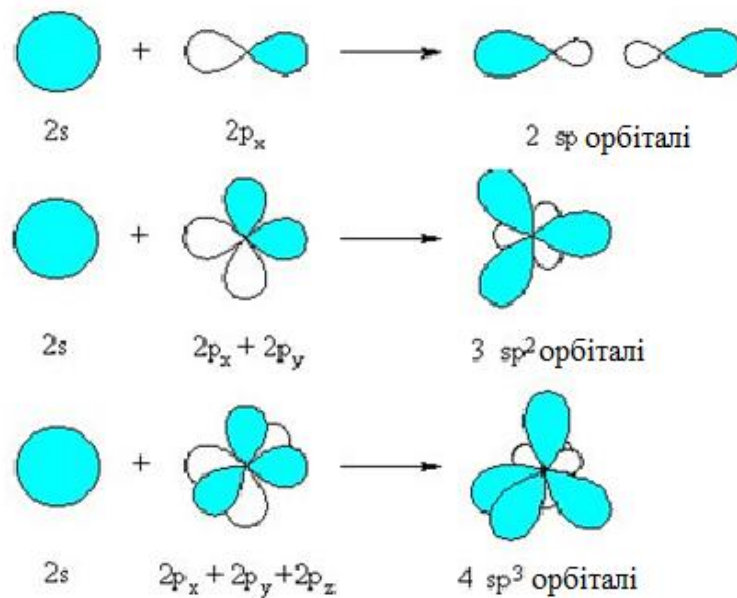


Рисунок 1.1 – sp , sp^2 , sp^3 -гібридизація. [1]

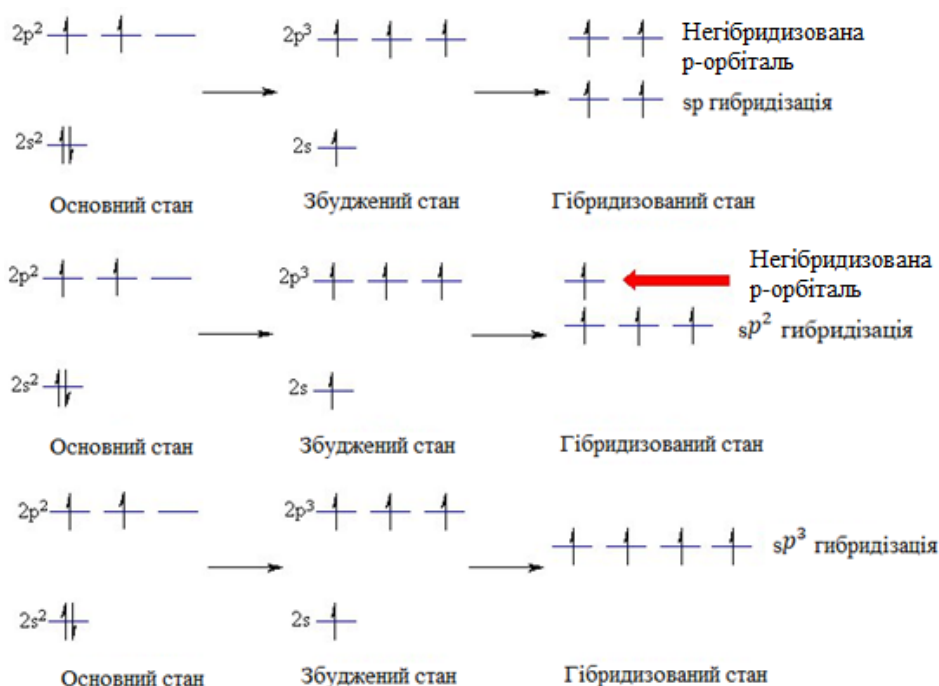


Рисунок 1.2 – Стани атома вуглецю [1]

Атом вуглецю в збудженому стані здатний утворювати 4-ковалентні зв'язки за рахунок 4 власних неспарених електронів і 4 електронів інших атомів. Так, в разі вуглеводню метану (CH_4) атом вуглецю утворює 4 зв'язки з s -електронами атомів водню. При цьому повинні були б утворюватися 1 зв'язок типу $s-s$ (між s -електроном атома вуглецю і s -електроном атома водню) і 3 $p-s$ -зв'язки (між 3 p -електронами атома вуглецю і 3 s -електронами 3-х атомів водню). Звідси випливає висновок про нерівноцінність чотирьох ковалентних зв'язків, утворених атомом вуглецю. Однак, практичний досвід хімії свідчить про те, що всі 4 зв'язки в молекулі метану абсолютно рівноцінні, а молекула метану має тетраедричну будову з валентними кутами 109.5° , чого не могло б бути при нерівноцінності зв'язків. Адже тільки орбіталі p -електронів орієнтовані в просторі по взаємно осях x , y , z , а орбіталь s -електрона має сферичну форму, тому напрямок світу зв'язку з цим електроном був б довільним. Пояснити це протиріччя змогла теорія гібридизації. Л. Поллінг висловив припущення, що в

будь-яких молекулах не існує ізольованих один від одного зв'язків. При утворенні зв'язків орбіталі всіх валентних електронів перекриваються. Відомо кілька типів гібридизації електронних орбіталей. Передбачається, що в молекулі метану та інших алканів в гібридизацію вступає 4 електрона.

1.2 Властивості пірогенного кремнезему

Діоксид кремнію (кремнезем) – широко розповсюджена у природі неорганічна речовина, що має високу твердість та міцність. Пірогенний (колоїдний) кремнезем дуже легкий високо дисперсійний високоактивний аморфний екстремально мілкозернистий білий порошок, що характеризується багатоступінчастою структурною ієрархією частинок, починаючи від первинних (5-20 нм), що утворюють агрегати (100-500 нм) та агломерати агрегатів (~1-50 мкм), і закінчуючи частинками видимих розмірів. Канали та зазори між первинними частинками в агрегатах та міжчастинкові простори в агломератах обумовлюють ефективну поруватість високодисперсного кремнезему.

На зовнішній поверхні частинок пірогенного кремнезему знаходяться групи силосана (H_2SiO) та силанола (SiH_4O), причому перша група переважає кількісно і є причиною в основному інертного характеру матеріалу [2]. В свою чергу групи силанола надають пірогенному кремнезему гідрофільних властивостей. Кремнеземам притаманна висока хімічна стійкість до дії більшості хімічних реагентів, вони добре змішуються з водою та багатьма органічними рідинами. Пірогенний кремнезем є гігроскопічним і при зберіганні легко адсорбує вологу.

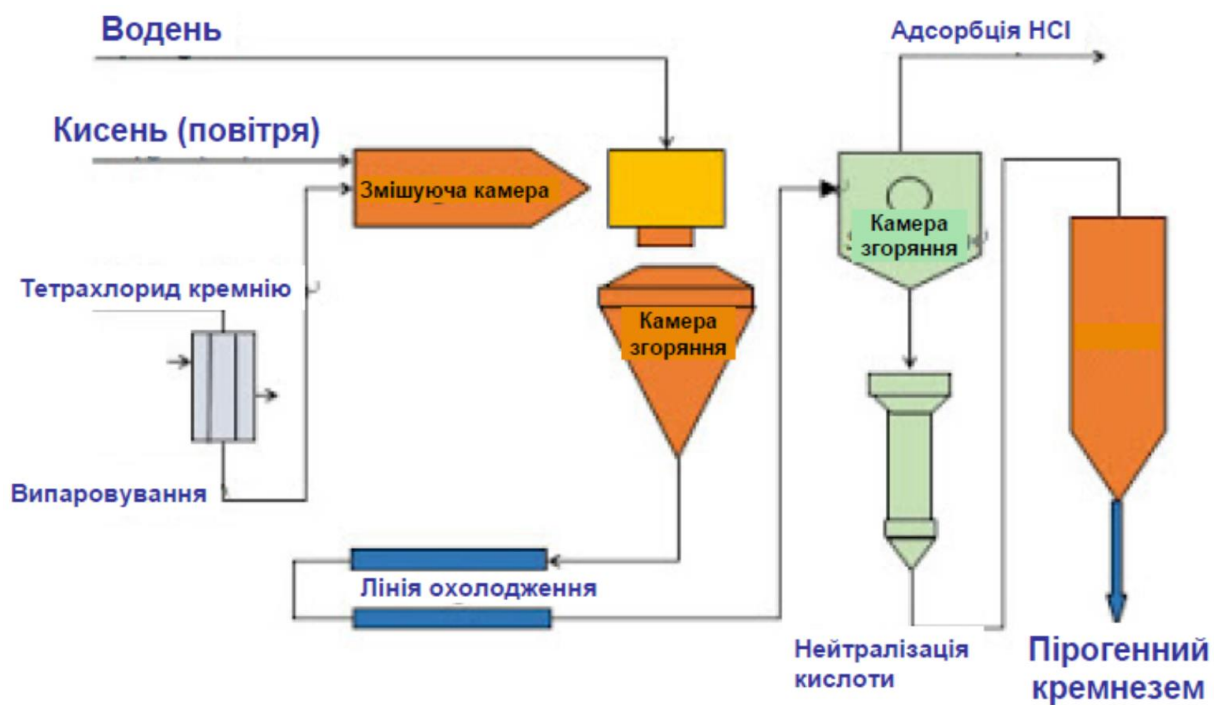
Кожна частинка пірогенного кремнезему складається з достатньо великої кількості кремній-кисневих тетраедрів SiO_4 , що є основним структурним елементом кремнеземів. Причому тетраедри у різних кремнеземах можуть розташовуватись строго регулярно (кристалічні модифікації), або ж такий глибокий порядок їх розташування в макромолекулярній структурі може бути

відсутній (аморфні кремнеземи) [3]. Розрізняють мікрокремнеземи (питома поверхня = 16-22 м²/г) та нанокремнеземи (питома поверхня = 30-300 м²/г).

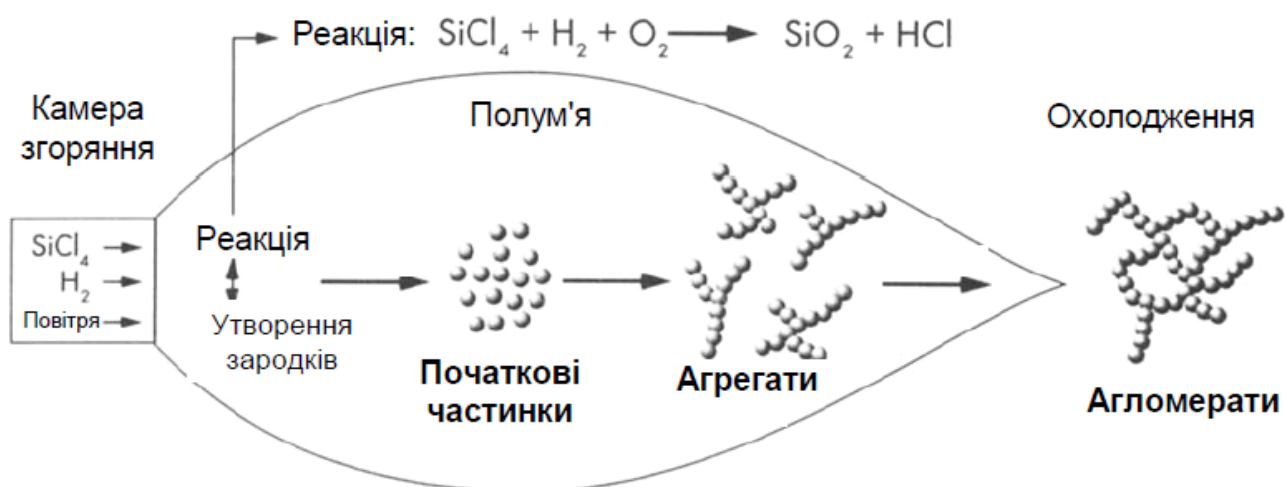
Аморфні кремнеземи суттєво відрізняються один від одного будовою матриці і їх розділяють на класи. Відомі наступні типи кремнеземів: макропоруваті (з розміром пор більше 200 нм), мезопоруваті (з розміром пор 2-200 нм), мікропоруваті (з порами менше 2 нм) та непоруваті [4]. Непоруватою модифікацією кремнезему є аеросил, що має площу поверхні до 300 м²/г та малий розмір частинок (7-40 нм).

Пірогенний кремнезем отримують високотемпературним гідролізом тетрахлорида кремнію у воднево-кисневому полум'ї по загальній схемі: $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{HCl}$ (Рис. 1.3). Виробництвом пірогенного кремнезему в Україні займаються два підприємства ТзОВ Завод ДК ОРІСІЛ» та ДП «Калуський дослідно-експериментальний завод Інституту хімії поверхні Національної академії наук України», що знаходяться у м. Калуш.

На Рисунку 1.4 та Рисунку 1.5 показано мікроскопічні зображення нанокремнезему з початковими частинками, що формують агрегати та агломерати та модель кластера кремнезему, відповідно.



(a)



(б)

Рисунок 1.3 – Схема установки для отримання пірогенного кремнезему [5]
(а) та зображення процесу синтезу пірогенного кремнезему [6] (б)

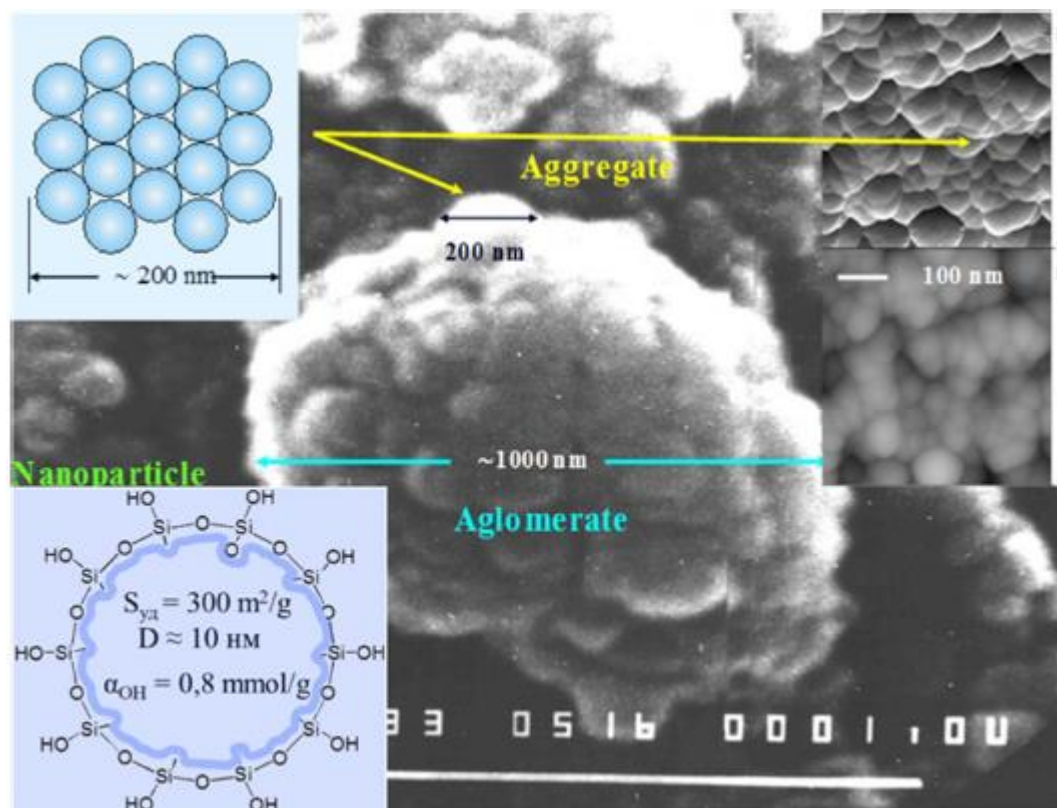


Рисунок 1.4 – Мікроскопічні зображення нанокремнезему з початковими частинками, що формують агрегати та агломерати [7]

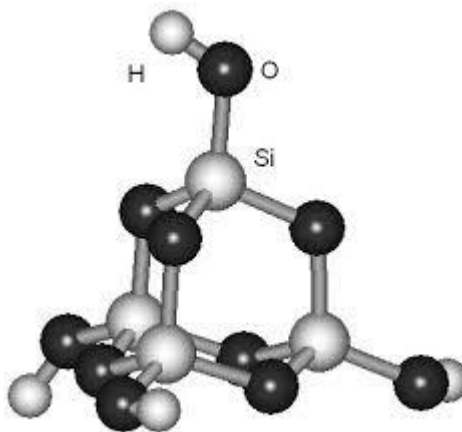


Рисунок 1.5 – Модель кластера кремнезему [8]

Кремнезем є унікальним матеріалом, який може бути застосований в якості:

- носія каталізаторів та хімічних засобів захисту рослин;
- сорбентів та фільтруючих порошків для регенерації нафтопродуктів;
- високоякісного флюсу в процесах кольорової металургії;
- сировини для виробництва екологічно чистого скла, склотари та кришталю;
- наповнювача у папір та картон для отримання гігієнічно чистих пакувальних матеріалів для харчової промисловості;
- фільтруючих порошків для пива, масел, соків, матуючих добавок до лаків та фарб;
- вихідного матеріалу для отримання карбїду кремнію у машинобудуванні (керамічні двигуни, деталі для космічних кораблів), а також для отримання кристалічного кремнію в електронній та електротехнічній промисловості (керамічні електроізолятори, скловолокна, волоконна оптика, надтонке волокно);
- наповнювачів, що застосовуються при виробництві резини технічних виробів, а також пластмас, тощо.

Нещадно кремнезем став об'єктом сучасних наукових досліджень не тільки в мікро-, але і в нанорозмірній області.

1.3 Ацетилацетонат цинку

Ацетилацетонат цинку ($\text{Zn}(\text{acac})_2$) (Рисунок 1.6) з хімічною формулою $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ є білим порошком, який легко реагує з окиснювачем та легко розчиняється в метанолі.

Ацетилацетонат цинку є джерелом цинку та металоорганічна сполукою, яка є розчинною у органічних розчинниках. Висока чистота аніонних комплексів ацетилацетонату забезпечується зв'язком кожного атома кисню з металічним катіоном що призводить до формування шестичленних хелатних циклів. Через цю властивість ацетилацетонати широко застосовуються у різних каталізаторах та каталітичних реагентах для органічного синтезу, включаючи створення вуглецевих наноструктур різних форм із застосуванням методів хімічного осадження з парової фази та методу лазерного випаровування. З іншого боку часто шляхом термічної деструкції розчину ацетилацетонат цинку отримують нанорозмірні частинки оксиду цинка (ZnO).

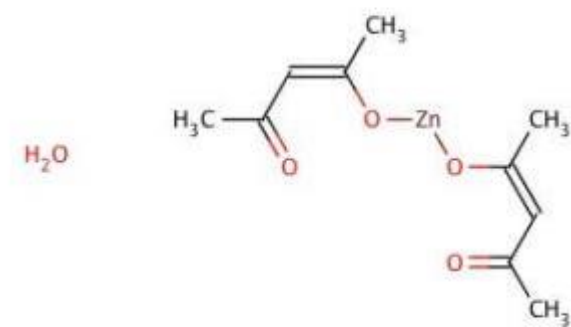


Рисунок 1.6 –Ацетилацетонат цинку [9]

Нещодавно було досліджено процес кластеризації ZnO та формування наночастинок у етаноловому (C_2H_5OH) розчині $Zn(асас)_2$ без спеціального нагрівання, а шляхом «природного старіння» за кімнатної температури [10]. Методом фотолюмінесценції (ФЛ) були досліджені етанолові розчини $Zn(асас)_2$ різної концентрації (0.4-10%) протягом трьох місяців. Під час витримки початковий безбарвний розчин поступово змінював свій колір на жовтуватий (Рисунок 1.7 а). Причому треба зазначити, що за високої концентрації (10%) подібний ефект не спостерігався. Ці зміни супроводжувались появою інтенсивної видимої широкосмугової фотолюмінесценції у спектральному діапазоні 375-600 нм (Рисунок 1.7 б). Детальне вивчення випромінювання/збудження ФЛ показало, що полоса випромінювання складається з двох смуг центрованих на 420-450 нм та 500 нм з відповідними смугами збудження на 365 нм and 420 нм (Рисунок 1.8). Аналіз спектрів інфрачервоної спектроскопії (Рисунок 1.9) та ФЛ дозволив зробити припущення, що ФЛ у витриманому $Zn(асас)_2/C_2H_5OH$ пов'язана з субнанометровими кластерами/агломератами Zn:O:C.



Рисунок 1.7 – Зміна кольору 4% етанолового розчину $\text{Zn}(\text{acac})_2$ з часом (а) та світіння вихідного та витриманого розчинів при збудженні ультрафіолетовим світлом (б) [10]

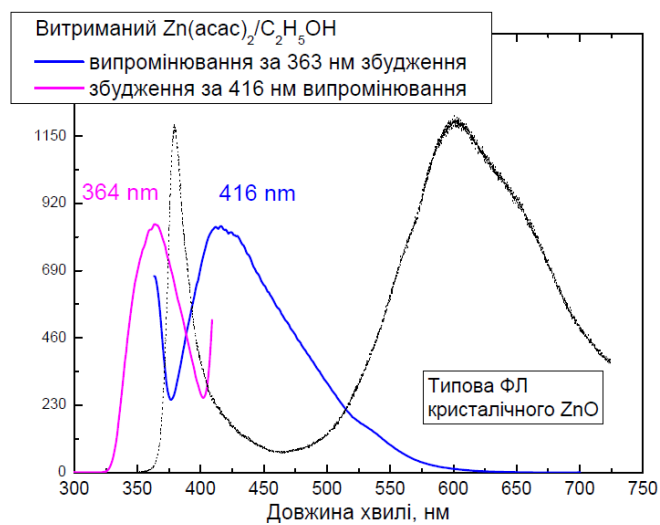


Рисунок 1.8 – Спектри ФЛ витриманого $\text{Zn}(\text{acac})_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ та кристалічного ZnO [10]

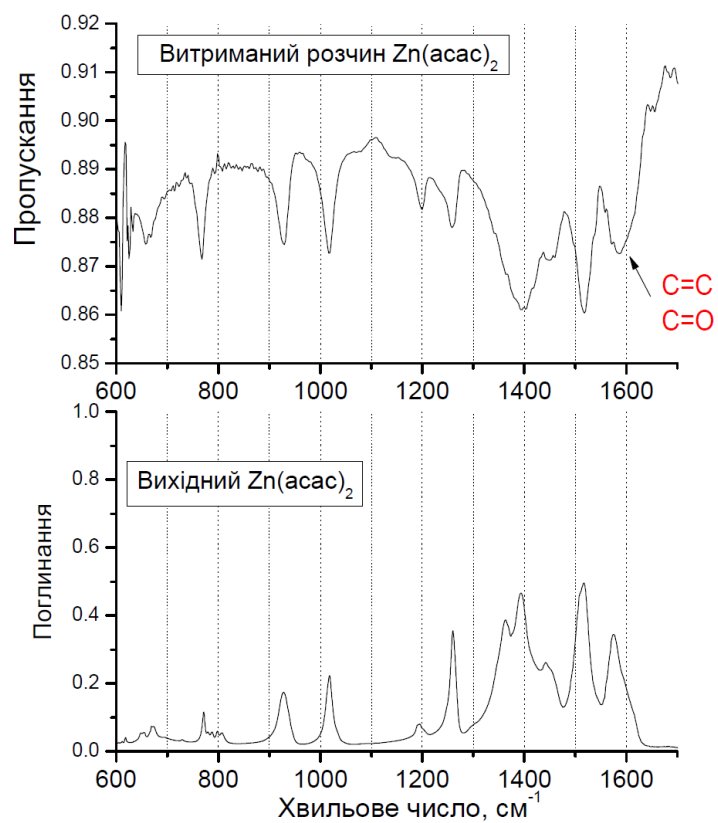


Рисунок 1.9 – Спектри інфрачервоної спектроскопії, виміряні у витриманому та вихідному $\text{Zn}(\text{acac})_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [10]

1.4 Нанокompозити на основі кремнезему з цинком

Для створення матеріалів різного функціонального призначення, що мають високий ступінь експлуатаційних властивостей, часто використовують наноструктуровані композити. Розробка ефективних підходів до формування наноструктурованих систем дозволяє реалізовувати принципово нові технологічні рішення у створенні матеріалів для нанорозмірних приладів, мініатюрних сенсорів, носіїв каталізаторів, сорбентів, матеріалів для сучасних джерел енергії.

Останнім часом інтенсивно розвиваються роботи по створенню неорганічних нанокompозитів, що обумовлено особливими фізико-хімічними властивостями таких матеріалів та перспективами створення на їх основі нових ефективних адсорбентів, каталізаторів, джерел струму, сенсорів, композиційних матеріалів, тощо.

Практичне застосування нанокompозитів на основі пірогенного кремнезему та оксидів перехідних та рідкоземельних металів визначається не тільки їх складом, але й структурою нанокompозита, включаючи розмір частинок металомістких фаз та їх зв'язком з матрицею кремнезему [11]. Застосування органічних солей металів, особливо їх гідратів при хімічному модифікуванні пірогенного кремнезему дозволяє отримувати нанокompозити з нанорозмірними частинками оксидів металів, нанесеними на матрицю кремнезему [12].

Хімічне модифікування поверхні кремнезему сполуками металів є одним з етапів синтезу вуглецево-оксидних нанокompозитів $C/M_xO_y/SiO_2$, де M – атом металу модифікуючого реагента [13]. При піролізі летучих органічних сполук у

інертній атмосфері формують вуглецеві структури як всередині пор, так і на зовнішній поверхні частинок кремнезему. Гібридні вуглецево-оксидні адсорбенти мають важливі відмінності від механічних сумішей індивідуальних матеріалів, що визначається умовами формування та розподілу вуглецевої складової нанокompозитів [14]. Зазвичай такий вуглець має високу густину, малий об'єм мікропор та низьку питому поверхню. Вуглець, отриманий піролізом високомолекулярних сполук, адсорбованих на матриці кремнезему, формує структури, які визначаються будовою прекурсору та умовами синтезу, що дозволяє варіювати структурні властивості кінцевих матеріалів [12].

У [14] шляхом імпрегнування силікагелю ацетилацетонатом цинку було отримано кремнезем-вуглецеві композити із вуглецевим вмістом 6.5% та концентрацією цинку 10.98 %. Було виявлено, що під час піролізу ацетилацетонату цинку разом з осадом вуглецю формується силікат цинку (Zn_2SiO_4) що означає, що оксид цинку (ZnO) реагує з модифікованим кремнеземом. Силікат цинку формується на поверхні силікагелю, а осад вуглецю нерівномірно розповсюджується на поверхні. На Рис. 1.10 показано зображення поверхні отриманого кремнезем-вуглецевого композиту з цинком.



Рисунок 1.10 – Поверхня кремнезем-вуглецевого нанокompозиту з цинком
[15]

У [16] було встановлено, що під час високотемпературного піролізу ацетилацетонату цинку до пор силікагелю гідрофільні властивості поверхні раптово зникають. Одночасно формується неоднорідний шар вуглецю на поверхні адсорбенту, у якому карбонізовані фрагменти в основному складаються з окремих гідроксильних груп. У випадку карбонізації ацетилацетонату цинку до пор силікагелю гідратаційні властивості отриманих кремнезем-вуглецевих нанокompозитів та вихідного кремнезему є дуже подібними. Це було пояснено формуванням шару Zn_2SiO_4 на поверхні. Можливо, вуглецевий компонент поверхні локалізований в основному у найвужчих порах адсорбенту, які завдяки своїм геометричним характеристикам є недоступними для молекул ацетилацетонату цинку.

Висновки до I-го розділу

1. Приведено три основні типи гібридизації та основний і збуджений стани, що характерні для атомів вуглецю (C).
2. Розглянуті властивості пірогенного кремнезему та методи його утворювання.
3. Визначено властивості та структуру ацетилацетонату цинку, область його застосування.
4. Із аналізу літературних даних встановлено практичне застосування нанокompозитів на основі пірогенного кремнезему та оксидів.

РОЗДІЛ II ЕЛЕКТРОННИЙ ПАРАМАГНІТНИЙ РЕЗОНАНС

2.1 Парамагнетизм

Магніт- це матеріал, який має магнітне поле. Вони бувають двох типів:

- Ті, що вже були одразу намагніченими, такі як феромагнетики або постійні магніти

- Ті, що не є намагніченими, але мають остаточну намагніченість (спонтанна намагніченість), такі як надпровідники або феромагнетики.

Коли магнітне поле здійснює контакт з будь якою речовиною, воно починає намагнічуватися і виникає її магнітний момент p_m . У цей момент може виплисти два випадки:

- Якщо магнітний момент є зіспрямованим з напругою збудженого зовнішнього магнітного поля – це **парамагнетик** (так само і феромагнетик).

- Якщо магнітний момент направлений протилежно напрямку магнітного поля- це **діамагнетик**.

Вони відрізняються реакцією на магнітний момент. Парамагнетики будуть «втягуватись» у магнітне поле. А діамагнетики- навпаки. Для цих випадків намагніченість пропорційна напруженості магнітного поля, тобто вона не є характеристикою лише речовини.

$$M \sim H \quad \chi_{уд} = M_{уд} / H \quad \chi_{мол} = \chi_{уд} M_i$$

p_m - магнітний момент зразка

M - намагніченість зразка

χ – магнітна сприйнятливість (якщо нема нижнього індексу- то одиниця об'ємна)

M_i - молекулярна маса речовини

Щоб описувати магнітні властивості, ми використовуємо систему СІ. Також для описання діа- та парамагнетиків, краще використовувати СГСМ систему:

$$B = H + 4\pi M = (1 + 4\pi\chi)H = \mu H, \quad (2.1)$$

$$[H] = \text{Ерстед}, [B] = \text{Гс}, [M] = \text{емс/см}^3 = \text{Гс}, [\chi] = \text{безрозм.}$$

μ_0 - магнітна проникність вакууму (магнітна постійна)

μ - відносна магнітна проникність

Парамагнетизм- базується на тому, що індукція всередині зразка стає більшою, ніж у вакуумі [17]. Його магнітна проникність більше 1, а сприйнятливість зразка більше 0:

$$B > H, \mu > 1, \chi > 0$$

Парамагнетизм пов'язаний з наявністю магнітного моменту у неспарених електронів, з поляризацією електронних оболонок, і з наявністю електронного газу в металах.

$$\chi_{\text{уд}} \sim - 10^{-6} - 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$$

Парамагнетизм це найголовніший вид магнетизму, пов'язаний з наявністю магнітного моменту у неспареного електрона, і визначає великий спектр

функціональних властивостей матеріалів. Кожен електрон має спіновий (s) та орбітальний (l) моменти

Спіновий момент пов'язаний з обертанням електрона навколо власної осі, орбітальний - з обертанням його навколо атома.

Орбітальний момент імпульсу буде направлений перпендикулярно до площини його орбіти, а спіновий - перпендикулярно до площини обертання електрона

$$S = \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} - \text{спіновий момент імпульсу,}$$

$$l = n \frac{h}{2\pi} - \text{орбітальний момент імпульсу.}$$

Проекції цих двох моментів не можуть відрізнятися менше, ніж на 1. Це важливий прояв дискретності властивостей на мікрорівні.

У електрона є магнітний спіновий і орбітальний моменти. Вони будуть додаватись, якщо в атомі є кілька неспарених електронів, і такий атом (іон) буде мати ефективний магнітний момент, який зазвичай записують в одиницях магнетона Бора:

$$\mu_B = \frac{e\hbar/2\pi}{2m_e c} \quad (2.2)$$

e – заряд електрона

\hbar – постійна Планка

m_e - маса електрона

Один магнетон Бора- це орбітальний магнітний момент електрона, який має квантове число, що становить одиницю (один квант магнітного моменту).

$$\mu_B = 9.274 \cdot 10^{-21} \text{ ерг/Е (СГСМ)}$$

У парамагнетиках відстань між магнітними іонами велика, і взаємодія дуже слабка, і можна уявити, що кожний з неспарених електронів на кожному іоні поводить незалежно від інших електронів і знаходиться в тепловому русі, весь час змінюючи свій спін.

Магнітне поле прагне орієнтувати спін так, щоб магнітний момент електрона був співнапрямленою з напрямком поля. Але тепловий рух переважає, і електрон продовжує змінювати свій спін.

Під впливом магнітного поля електрон починає довше зберігати свій спін в співнапрямлену з полем орієнтацією. Або більша частина електронів виявляється співнапрямленими по спіну з полем. Внаслідок цього виникає намагніченість, магнітна сприйнятливість. Частка електронів, що має співнапрямлену з полем орієнтацію спіна, буде пропорційна величині поля. Магнітна сприйнятливість пропорційна величині ефективного магнітного моменту.

Закон Кюрі:

$$\chi_{\text{мол}} = \frac{N_A \mu_{\text{ефек}}^2}{3kT} = C/T.$$

Працює в широкому інтервалі умов вимірювання магнітних характеристик, але частіше спостерігається відхилення - закон Кюрі-Вейсса: $\chi_{\text{мол}} = C / (T - \Theta)$

Θ - константа Вейсса, яка має розмірність температури, пов'язана з взаємодіями між парамагнітними центрами. Така взаємодія зазвичай носить обмінний характер, але може бути і диполь-дипольний (звичайний).

C - температурнозалежний коефіцієнт

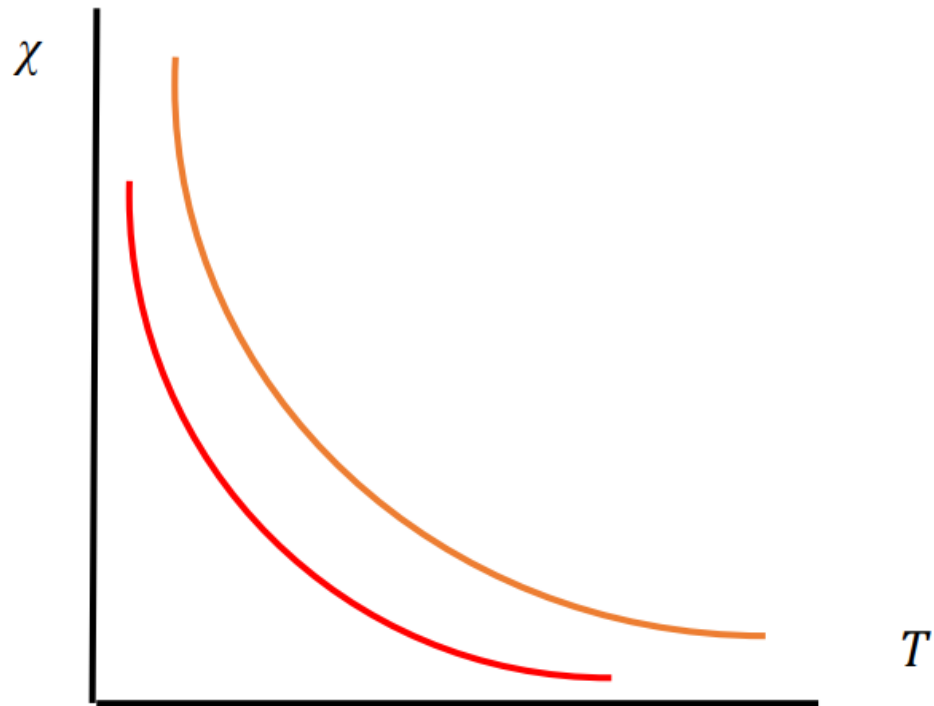


Рисунок - 2.1 Гіперболічна залежність χ від T (Закон Кюрі)

Якщо ефективний магнітний момент змінюється з температурою (якщо є порушені електронні стани з малою енергією, які можуть заселятися при підвищенні температури.), то загальний електронний стан системи змінюється, і магнітний момент може змінюватися. Тоді теж буде спостерігатися відхилення від закону Кюрі і поява константи Θ .

2.2 Ефект Зеемана. Резонансна умова ЕПР. g-фактор

Магнітний момент M парамагнітного зразка складається з магнітних моментів m_i парамагнітних частинок, що входять до нього: $M = \sum_{i=0}^N m_i$, де N - число парамагнітних частинок. При відсутності зовнішнього магнітного поля H хаотичний тепловий рух парамагнітних частинок призводить до усереднення до нуля сумарного магнітного моменту ($M = 0$). Якщо ж парамагнетик помістити в постійне магнітне поле H , то магнітні моменти частинок m_i орієнтуються вздовж напрямку вектора H , тому виникає відмінний від нуля сумарний магнітний момент, тобто зразок намагнічується [18].

Розглянемо магнітні властивості вільного парамагнітного атома. Відповідно до законів квантової механіки, орбітальний механічний момент електрона $p_l = \hbar\sqrt{l(l+1)}$, де l - орбітальне квантове число. Орбітальний магнітний момент електрона $\mu_l = \mu_B\sqrt{l(l+1)}$, де $\mu_B = e\hbar/(2mc)$ - магнетон Бора. Співвідношення магнітного моменту до механічного моменту електрона $\gamma = -g\frac{e}{2mc}$, яке виражається зазвичай в одиницях $e/(2mc)$, називається гіромагнітним співвідношенням. Знак «-» означає, що магнітний і механічний моменти протилежно спрямовані. У разі магнетизму, обумовленого орбітальним рухом електрона, величина g , звана g -фактором, становить $g_{\text{орб}} = 1$.

Електрон має також власний механічний момент (спін) i , відповідно, власний магнітний момент. У разі чисто спінового магнетизму механічний і магнітний моменти електрона:

$$p_s = \hbar\sqrt{s(s+1)}, \mu_s = 2\mu_B\sqrt{s(s+1)}, \quad (2.3)$$

де s - спінове квантове число електрона, рівне $1/2$. В системі одиниць $e/(2mc)$ величина g -фактора вільного електрона $g_s = 2,0023$.

Якщо атом містить кілька електронів, то їх орбітальні і спінові моменти складаються. У разі нормального LS-зв'язку, властивого атомам легких елементів [2], орбітальні моменти імпульсу l_i різних взаємодіючих електронів складаються в один $L = \sum l_i$ і незалежно від них спінові моменти імпульсу об'єднуються в інший результуючий момент $S = \sum s_i$. Моменти L і S , відчуючи спін-орбітальну магнітну взаємодію, утворюють повний момент імпульсу атома. Величина J може приймати значення $J = [L+S] \dots [L-S]$. При цьому g -фактор можна обчислити за формулою Ланде [8]:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (2.4)$$

При відсутності сумарного спінового моменту ($S = 0$) виходить $g = 1$; при рівності нулю сумарного орбітального моменту ($L = 0$) величина $g = 2$. Можливі поєднання S, L, J при яких $g > 2$, проте в переважній більшості випадків $1 < g < 2$.

Різним значенням квантових чисел L, S і J , як правило, відповідають різні енергетичні рівні атома. Електронні стани атомів характеризуються також магнітними квантовими числами m_L, m_S і m_J , які визначають проекції орбітального, спінового і сумарного моментів в заданому напрямку. Квантові числа m_L, m_S, m_J можуть приймати такі набори значень: $m_L = L, L-1 \dots -L$; $m_S = S, S-1 \dots -S$; $m_J = J, J-1 \dots -J$. У сферично-симетричному атомі відсутній будь-який фізично виділений напрям осей координат. Тому при

відсутності зовнішнього магнітного поля енергетичні рівні атома, що характеризуються різними значеннями магнітних квантових чисел, збігаються. Прийнято говорити, що такі енергетичні рівні виродилися за величиною квантового числа.

Якщо атом знаходиться в зовнішньому магнітному полі B_0 , то в напрямку вектора $\overline{B_0}$ можна визначити проекції орбітального, спинового і сумарного моментів електронів. В даному випадку за величиною квантового числа знімається - різним значенням m_j відповідають різні рівні енергії. Експериментально це проявляється в тому, що рівні енергії парамагнітних атомів в магнітному полі розщеплюються (Рисунок 2.2). Розщеплення енергетичних рівнів в магнітному полі було виявлено в 1896 р голландським фізиком П. Зеєманом. Ефект Зеємана лежить в основі явища ЕПР.

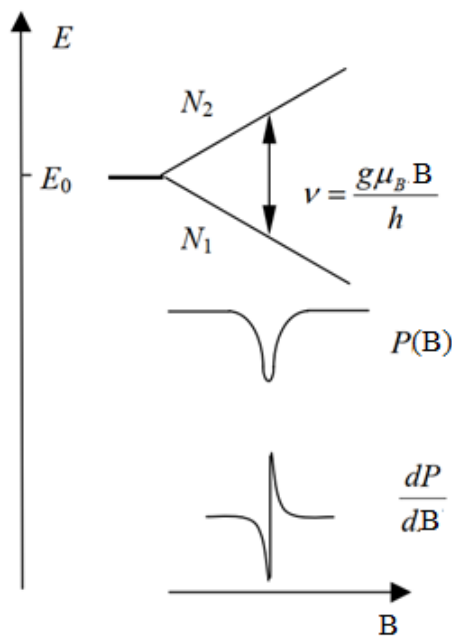


Рисунок 2.2 - Розщеплення енергетичних рівнів при прикладенні зовнішнього магнітного поля B . При $\nu = \frac{g\mu_B B}{h}$ відбувається резонансне поглинання енергії змінного магнітного поля [18]

Ефект Зеемана є найкращим прикладом пояснення явища ЕПР (електронного парамагнітного резонансу). Його принцип полягає у розщепленні спектральних ліній і енергетичних рівнів атомів, молекул або кристалів, що знаходяться у зовнішньому магнітному полі. Без наявності магнітного поля енергетичні рівні атома вироджуються. Ефект Зеемана це виродження знімає (Рисунок 2.3)

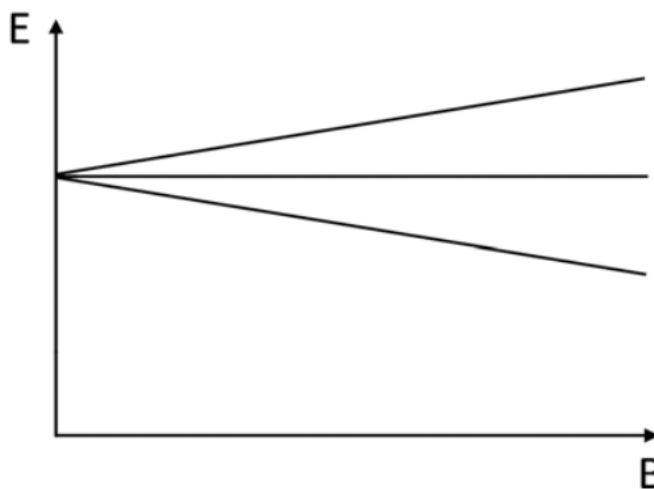


Рисунок 2.3 - Розщеплення енергетичного рівня на три в залежності від індукції прикладеного магнітного поля (нормальний ефект Зеемана)

Нам відомо, що електрони у атомі мають орбітальний і спіновий (власний) магнітні моменти, що дозволяє розглянути декілька випадків. Магнітний момент атома складається з сумарного спінового і орбітального моментів всіх електронів атома. Розглянемо випадок одноелектронного атома. Енергія магнітного момента

μ , який знаходиться у зовнішньому магнітному полі B , орієнтовано уздовж осі Oz . Маємо вираз [19]:

$$E = -\mu \cdot B \quad (2.5)$$

Ефект Зеемана має два типи: нормальний (простий) та аномальний (складний). При цьому розглядається взаємодія орбітального і спінового моментів атомних електронів між собою із зовнішнім магнітним полем. Коли ми маємо справу з нормальним ефектом Зеемана, то взаємодія орбітального і спінового моментів електрона стає зневажливо малою, порівняно з взаємодією кожного з них з магнітним полем. Якщо враховується тільки орбітальний момент електрона, то можна використовувати класичну теорію. Тоді, енергетичні рівні в атомі розщеплюються на однакову величину, яка дорівнює:

$$\Delta E = -\Delta\mu_{orbital} \cdot B = \frac{e}{2m_e} \cdot \Delta L_z \cdot B = \mu_B \cdot \Delta m \cdot B \quad (2.6)$$

де $\Delta\mu_{orbital}$ - різниця між проекціями магнітних орбітальних моментів на вісь Oz , що відповідають новим енергетичним рівням, ΔL_z - аналогічна різниця між проекціями механічних орбітальних моментів, Δm - різниця відповідних магнітних квантових чисел, μ_B - магнетон Бора.

Зазвичай доводиться мати справу з аномальним ефектом Зеемана. В цьому випадку необхідно враховувати взаємодію зовнішнього магнітного поля зі спіновим магнітним моментом електронів. Це призводить до того, що знімається виродження кожного енергетичного рівня електрона. При цьому класична теорія вже не працює, і в формулі для ΔE з'являється деякий коефіцієнт g_j , так званий фактор Ланде [20]:

$$\Delta E = \mu_B \cdot g_j \cdot B \cdot \Delta m_j \quad (2.7)$$

Тут Δm_j складається з $\Delta m_{orbital}$ і Δm_{spin} , індекс j має на увазі повний момент. Видно, що в разі нормального ефекту Зеемана g_j дорівнює одиниці. Згідно правилами відбору для магнітного квантового числа: $\Delta m_j = \pm 1$

Звідси випливає наступне:

$$\Delta E = \mu_B \cdot g_j \cdot B \quad (2.8)$$

Таким чином, енергетичні рівні атома розщеплюються на магнітні підрівні. При цьому, якщо на атом впливає електромагнітне поле з частотою ν , то при збігу даної частоти з частотою переходу між магнітними подуровнями відбувається поглинання енергії хвилі, виникають квантові переходи між магнітними підрівнями.

Електронним парамагнітним резонансом (ЕПР) називається поглинання енергії електромагнітного поля, що впливає на речовину, що знаходиться в постійному магнітному полі. Це поглинання обумовлено переходами атомних електронів між рівнями енергії, які виникли за рахунок зееманівського розщеплювання і, виникає, коли частота поля збігається з частотою переходу. Енергія одного кванта даного поля дорівнює $h\nu$, де h - постійна Планка.

Отже, знаючи частоту поля і домігшись шляхом зміни значення індукції умов резонансу, можна оцінити фактор Ланде, використовуючи наступну рівність:

$$\mu_B \cdot g_j \cdot B = h \cdot \nu \Leftrightarrow g_j = \frac{h \cdot \nu}{\mu_B B_{\text{рез}}} \quad (2.9)$$

де $B_{\text{рез}}$ – значення індукції магнітного поля, при якому досягається умова резонансу.

Положення лінії в спектрі ЕПР характеризується величиною **g-фактора**. резонансне значення магнітного поля обернено пропорційно g-фактору, $B_{\text{рез}} = h\nu/(g\mu_B)$. Вимірювання величини g-фактора дає важливу інформацію про джерело сигналу ЕПР [18].

З урахуванням поправки, обумовленої впливом флуктуацій електрон-позитронного вакууму, складає $g = 2.0023$. У дуже багатьох важливих випадках (органічні вільні радикали, парамагнітні дефекти кристалічних решіток та ін.) величини g-факторів відрізняються від чисто спінового значення не більше ніж в другому знаку після коми. Однак це не завжди так. Парамагнітні частинки, досліджувані методом ЕПР, як правило, не є вільними атомами. Вплив анізотропних електричних полів, що оточують атоми, розщеплення зееманівських рівнів в нульовому зовнішньому магнітному полі (див. нижче) і інші ефекти часто призводять до суттєвих відхилень g-фактора від чисто спінового значення і до його анізотропії (залежність g-фактора від орієнтації зразка в зовнішньому магнітному полі).

Значні відхилення g-факторів від чисто спінового значення $g = 2.0023$, спостерігаються також при наявності спин-орбітальної взаємодії.

На Рисунку 2.2 показано зміну потужності випромінювання надвисокої частоти (НВЧ), що поглинається парамагнітним зразком, і похідну сигналу. При відсутності зовнішнього магнітного поля енергія вільного атома не залежить від орієнтації. При включенні зовнішнього магнітного поля B_0 , відбувається розщеплення рівня енергії на $2S + 1$ підрівнів, що відповідають різним сумарного

спіна S в напрямку B_0 ,: $E(m_s) = m_s \cdot g \cdot B_0 \cdot \mu_B$. В найпростішому випадку парамагнітного центру з одним неспареним електроном спіні $S = 1/2$. Цьому значенню спіна відповідають два зеєманівських рівня енергії з $m_s = +1/2$ і $-1/2$, розділені інтервалом $\Delta E = gB_0\mu_B$ (див. Рисунок 2.2).

Якщо енергія квантів електромагнітного випромінювання з частотою ν , що діє на систему спінів в зовнішньому магнітному полі, дорівнює різниці енергій між сусідніми рівнями, тобто $h\nu = gB_0\mu_B$, то таке випромінювання буде викликати переходи між енергетичними рівнями, що викликають зміну орієнтації спінів. Згідно квантовомеханічним правилами відбору, дозволені лише такі переходи, при яких $\Delta m_s = \pm 1$. З квантової механіки відомо також, що переходи, що підкоряються правилу $\Delta m_s = \pm 1$, відповідають випромінюванню (поглинанню) електромагнітної хвилі, поляризованої по колу. При цьому площина, в якій обертається вектор магнітного поля в цій хвилі, перпендикулярна напрямку постійного поля B_0 . З цим, в зокрема, пов'язана поляризація компонент спектральної лінії в простому ефекті Зеємана.

Таким чином, для того, щоб спостерігати індуковані переходи між рівнями, необхідно впливати на парамагнітний атом або іон, поміщений в магнітне поле, циркулярно-поляризоване електромагнітною хвилею, магнітне поле в якій перпендикулярно постійному полю B_0 .

Тоді з однаковою ймовірністю можна індукувати перехід як з нижнього рівня на верхній, супроводжуваний поглинанням кванта електромагнітного випромінювання, так і з верхнього рівня на нижній, що приводить до випромінювання кванта з енергією $h\nu = gB_0\mu_B$.

У стані термодинамічної рівноваги населеності нижнього (N_1) і верхнього (N_2) рівнів визначаються розподілом Больцмана:

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right), \quad (2.10)$$

де N_2 і N_1 - кількість атомів, що мають значення магнітного квантового числа $m_s = +1/2$ і $-1/2$; k - постійна Больцмана; T - абсолютна температура. Оскільки нижні енергетичні рівні населені більше верхніх рівнів, то електромагнітне випромінювання буде частіше індукувати переходи від низу до верху (поглинання енергії), ніж переходи зверху вниз (випромінювання енергії). Тому в цілому буде спостерігатися поглинання енергії електромагнітного поля парамагнітним зразком. В цьому і полягає ефект ЕПР.

2.3 Спінова концентрація парамагнітних центрів

Інтегральна інтенсивність спектрів пропорційна спіновій концентрації парамагнітних центрів і у спрощеному випадку може визначатись як амплітуда лінії ЕПР, помножена на квадрат пік-пікової ширини лінії ЕПР (подвійний інтеграл):

$$I_{\text{int}} \sim I^*(B_{\text{pp}})^2 \quad (1.12)$$

Спінова концентрація парамагнітних центрів (n_s) у програмному забезпеченні спектрометрів фірми Bruker визначається за допомогою наступного рівняння [20] :

$$I_{\text{int}} = N \cdot \underbrace{G_R \cdot C_t \cdot n}_{\substack{\text{Нормовані} \\ \text{параметри} \\ \text{спектрометра}}} \cdot \left[\frac{\overbrace{\sqrt{P} \cdot B_m \cdot Q \cdot n_B \cdot S \cdot (S+1) \cdot n_s}^{\substack{\text{Вимірювальні} \\ \text{параметри}}}}{\underbrace{f(B_1, B_m)}_{\substack{\text{Визначається} \\ \text{при} \\ \text{інсталяції} \\ \text{спектрометра}}}} \right], \quad (1.13)$$

де N – попередньо визначена стала для зразка із відомою концентрацією спінів, яка вводиться програмою, G_R – підсилення приймача, C_t – час конверсії, n – кількість протяжок магнітного поля, P – мікrohвильова потужність (Вт), B_m –

амплітуда модуляції (Гс), Q – добротність резонатора, k_B – стала Больцмана для температурної залежності, S – значення електронного спіну, $f(B_1, B_m)$ – просторовий розподіл мікрохвильового поля та поля модуляції, що діє на зразок, I_{int} у цій формулі визначається як площа під кривою лінії ЕПР.

2.4 Ширина лінії ЕПР

Оскільки зеемановські рівні енергії, між якими відбувається резонансні переходи, не є нескінченно вузькими спектральними лініями, сигнали ЕПР характеризуються лише певною шириною такої лінії [18]. Якщо внаслідок взаємодії неспарених електронів з іншими парамагнітними частками (спін-спінова взаємодія) і граткою (спін-граткова взаємодія) ці рівні виявляються розмитими, то умови резонансу можуть реалізуватися не при одному значенні поля B_0 , а в деякому інтервалі полів. Чим сильніше спін-спінові і спін-граткові взаємодії, тим ширше спектральна лінія. В теорії магнітного резонансу прийнято характеризувати взаємодію спінів з граткою так званим часом спін-граткової релаксації T_1 , а взаємодію між спінами - часом спін-спінової релаксації T_2 . Ширина одиночної лінії ЕПР обернено пропорційна цим параметрам:

$$\Delta B \propto T_1^{-1}, T_2^{-1}. \quad (2.14)$$

Часи релаксації T_1 і T_2 залежить від природи парамагнітних центрів, їх оточення і молекулярної рухливості, температури. Якщо час спін-граткової релаксації великий, то населеності двох рівнів можуть бути легко вирівняні під дією слабких полів НВЧ. Поглинання зменшується до нуля, і в таких випадках кажуть, що спектр насичений. В протилежному випадку, коли час спін -граткової релаксації дуже малий, то, згідно з принципом невизначеності, ширина ліній зростає до такого ступеня, що вони перестають відрізнятися.

В реальності усі лінії поглинання в ЕПР спектрах мають кінцеву ширину. Розширення сигналу має підкорятися принципом невизначеності Гейзенберга [22]:

$$\Delta E_z \Delta t \approx \hbar \quad (2.15)$$

У цій формулі ΔE_z - невизначеність енергії зєсманівських рівнів E_1 і E_2 , а Δt - час життя спінового стану m_S . Таким чином, ширина спектральної лінії визначається часом життя спінового стану.

$$\Delta \nu \sim 1 / T_1 + 1 / T_2 \quad (2.16)$$

Основний внесок в ширину спектральної лінії вносить більш ефективний релаксаційний механізм, тобто той механізм, який має більш короткий характеристичний час T_1 або T_2 . Виключно короткі часи релаксації можуть приводити до того, що спектр ЕПР взагалі не виявляється - в цьому випадку ширина лінії прямує до нескінченності. На практиці для оцінки ширини лінії використовують поняття півширини лінії - відстань $\Delta B_{1/2}$, виміряній на половині висоти спектрального піка (див. Рисунок 2.4).

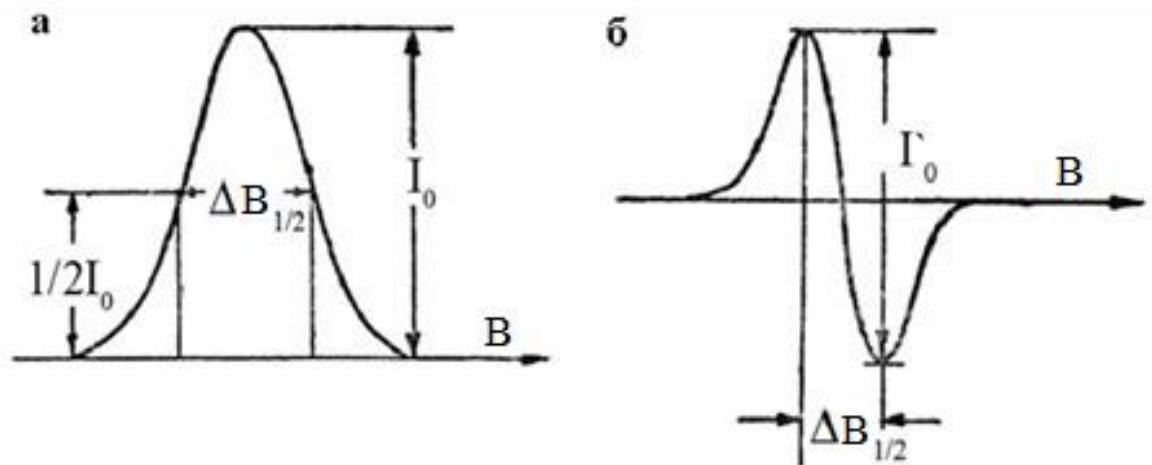


Рисунок 2.4 - Параметри одиної симетричної лінії у спектрі ЕПР (а- лінія поглинання, б- перша похідна лінії поглинання) [22]

2.5 Форма сигналів ЕПР

Крім ширини і інтегральної інтенсивності одиночна симетрична лінія в спектрі ЕПР характеризується формою і g-фактором. Математичний опис теорії релаксації дозволяє вивести два крайніх випадки форми лінії в ЕПР спектрах. Вони описуються рівняннями Гауса і Лоренца.

Як бачимо, в обох крайніх випадках крива повністю визначається значенням максимальної інтенсивності I_{B_0} і параметрами ΔB_Γ і ΔB_L , які однозначно пов'язані з величиною півширини лінії [22]:

$$\Delta B_\Gamma = \Delta B_{1/2} / (2 * \ln 2) \text{ (Гаусова форма)}$$

$$\Delta B_L = 0.5 * \Delta B_{1/2} \text{ (Лоренцева форма)}$$

Форми лінії, відповідні цим рівнянням, наведені на рис. 2.4.

$$I_B^\Gamma = I_{B_0}^B * e^{-\frac{(B-B_0)^2}{\Delta B_\Gamma^2}} \text{ (Гаусова форма лінії)}$$

$$I_B^L = \frac{I_{B_0}^L}{\left(1 + \frac{(B-B_0)^2}{\Delta B_L^2}\right)} \text{ (Лоренцева форма лінії)}$$

(2.17)

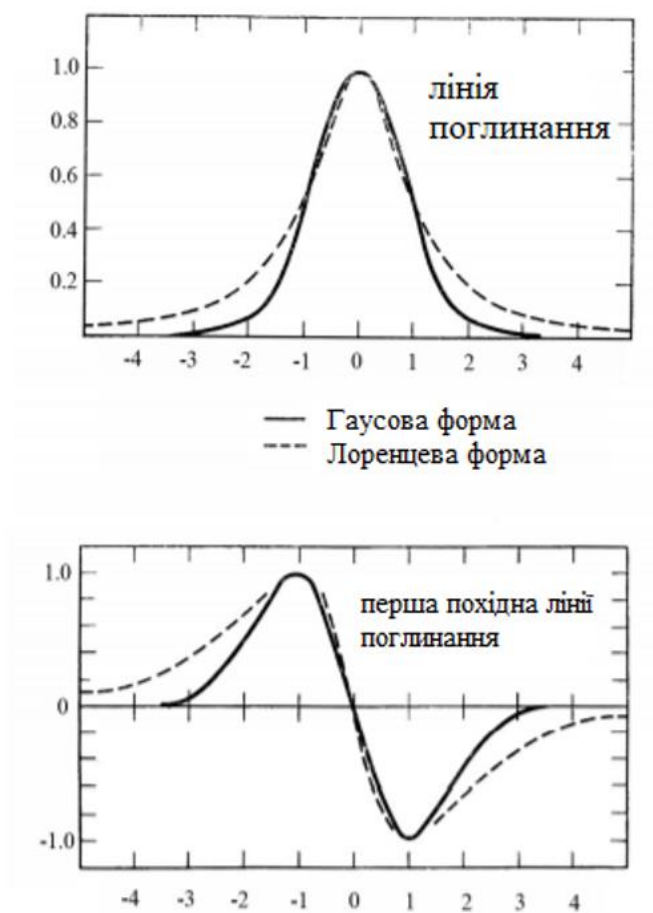


Рисунок 2.5 - Зіставлення ліній Гаусса і Лоренца при однакових величинах
максимальної інтенсивності I_0 в спектрах ЕПР [22]

Висновки до II-го розділу

1. Розглянуто явище парамагнетизму та температурну поведінку магнітної сприйнятливості в залежності від типу взаємодії у системі.
2. Згадали Ефект Зеемана та основні поняття електронного парамагнітного резонансу.
3. Визначено основні експериментальні параметри спектра ЕПР: інтегральну інтенсивність, ширину і форму лінії ЕПР та їх фізичну природу.

РОЗДІЛ III ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ДОСЛІДЖУВАНІ ЗРАЗКИ

3.1 Будова та принцип роботи спектрометра ЕПР

Спектрометр ЕПР - це складна і багатофункціональна установка для вивчення електронного парамагнітного резонансу [23]. Щоб уважно розглянути даний пристрій, умовно розділимо його на кілька блоків, кожен з яких буде виконувати свою функцію:

1. Блок генератора НВЧ (Рисунок 3.1)



Рисунок 3.1 - Блок НВЧ генератору «SuperX FT Bridge»

Цей блок здійснює генерацію електромагнітних коливань у Х-діапазоні частот, а також формує НВЧ імпульси. У його основу входять такі елементи як (Рисунок 3.2):

- 1) Блок генератора змінної частоти, який генерує НВЧ коливання потужністю понад 200 мВт.
- 2) Схема стабілізації потужності на рівні 200 мВт, яка може бути відключена кнопкою «leveler». Вона необхідна через зниження вихідної потужності НВЧ генераторів типу клістрона і діода Гана з часом.
- 3) Атенюатор 1, який регулює потужність, що подається на зразок.
- 4) Циркулятор - який пропускає НВЧ від атенюатора 1 до резонатора, а відбитий від резонатора сигнал подає на детектор.
- 5) Детектор, струм через який залежить від падаючої на нього НВЧ потужності

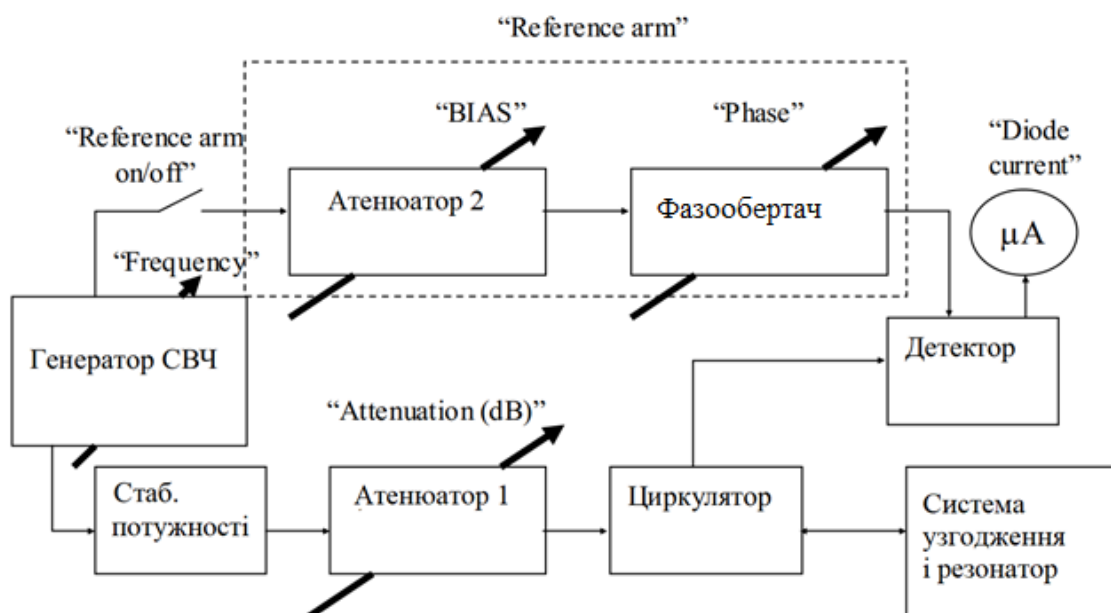


Рисунок 3.2 - Схема роботи блока НВЧ у неперервному режимі CW[23]

Схема НВЧ блоку будується по мостовій схемі і в схему додано додаткове опорне плече «reference arm». Воно складається з двох блоків:

- 1) Блоку атенюатора 2, який задає необхідну потужність для відкриття діода.
- 2) Блок фазообертача, який змінює фазу в опорному плечі щодо основного сигналу.

2. Резонансна система (Рисунок 3.3).



Рисунок 3.3 - Діелектричний резонатор з блоком азотного проточного кріостату

Цей резонатор посилює слабкий сигнал ЕПР, що дозволяє робити виміри з найменшою похибкою. Сигнал в резонаторі підсилюється пропорційно добротності, тому для СВ режимів спектрометра використовують резонатори з високою добротністю.

3. Магніт (Рисунок 3.4).



Рисунок 3.4 - Резистивний магніт з максимальним магнітним полем (1.4 Т.)

Саме магніт здійснює головну функцію. Він створює необхідну напругу магнітного поля для виявлення спектрів ЕПР.

4. Блок живлення резистивного магніта (Рисунок 3.5).

Магнітне поле всередині між полюсами магніту створюється при протіканні по котушкам магніту постійного електричного струму. Амплітуда струму досягає сотен ампер, а значення струму в котушках має підтримуватися з точністю не гірше 10^{-5} .



Рисунок 3.5 - Блок живлення резистивного магніту

5. Блок охолодження резистивного магніту та блока живлення (Рисунок 3.6).



Рисунок 3.6 - Блок охолодження резистивного магніту

Блок живлення резистивного магніту споживає від електричної мережі велику кількість енергії, що може досягти 10 КВт для блока живлення магніту Х-діапазону. Вся ця потужність розсіюється на котушках магніту і керуючих елементах блоку живлення. Тому потрібно встановити надійну систему охолодження пристрій.

В якості системи охолодження у спектрометрах фірми Bruker, обрана двоконтурна система охолодження. Внутрішній контур містить дистильовану воду, яка охолоджує котушки магніту, блок живлення, і генератор в НВЧ блоці спектрометра. Її в свою чергу охолоджує проточна водопровідна вода в зовнішньому контурі. Потік води в зовнішньому контурі, а отже і температура води у внутрішньому контурі, регулюються за допомогою термостата.

6. Системний блок

Системний блок включає у себе блоки керування спектрометром і блок живлення електронних схем.

7. Персональний комп'ютер (ПК) (Рисунок 3.7).



Рисунок 3.7 - Дисплей ком'пютера з програмою Bruker X-EPR

В будь якого електронного пристрої має бути пункт управління, за допомогою якого можливо проводити різні операції. В спектрометрі цю функцію використовує персональний комп'ютер, який з'єднується з системним блоком через мережу Ethernet. [23] Управління спектрометром здійснюється через програму Bruker X-EPR.

3.2 Обробка експериментальних даних у програмному модулі Easyspin

Відносно нещодавно обробка спектрів ЕПР супроводжувалась громіздкими аналітичними розрахунками, або зі створенням спеціальних програм, призначених для аналізу спектрів досліджуваної системи. На даний час завдяки швидкому розвитку обчислювальної техніки та різноманітних програмних пакетів з'явилась можливість створення універсальних програм, призначених для аналізу спектрів ЕПР. Одним з таких програмних продуктів є вільнорозповсюджуваний модуль «Easyspin» [24], який являє собою набір підпрограм, що працюють у програмному пакеті Matlab.

Розглянемо принципи обробки експериментальних спектрів ЕПР у «Easyspin» від парамагнітних центрів з $S = 1/2$, з ізотропним g -фактором, що мають Лоренцеву форму лінії у відсутності надтонкої та супернадтонкої взаємодії.

Для цього випадку використовують функцію **pepper**, яка дозволяє проводити розрахунки спектрів ЕПР для порошкових та кристалічних зразків.

Загальний вигляд використання функції для моделювання спектра ЕПР із заданими умовами:

[B,spec] = pepper(Sys,Exp);

де змінна **B** являє собою масив значень магнітного поля (у мТ), вихідна змінна **spec** є масивом ординат спектра (інтенсивність сигналу).

Вхідний параметр **Sys** використовується для визначення спінової системи та містить параметри спінового гамільтоніана та характеристику спектральних

ліній. Для визначення парамагнітної системи з $S = 1/2$ та ізотропним g-фактором (2.0023) записують:

Sys.S = 1/2;

Sys.g = 2.0023;

Наступний параметр **lwpp** визначає ширину лінії ЕПР від піка до піка у мТ. Для Лоренцевої форми лінії шириною 1.2 мТ записують:

Sys.lwpp = [0 1.2];

Після опису спінової системи переходять до опису експериментальних умов в структурі **Exp**.

У полі **mwFreq** задається частота спектрометра в ГГц. Приклад запису для частоти 9.5 ГГц:

Exp.mwFreq = 9.5;

Поле **Range** містить границі діапазону значень магнітного поля у мТ. Приклад запису:

Exp.Range = [200 400];

де перше значення – нижня границя (200 мТ), друге – найбільше значення магнітного поля (400 мТ).

У полі **specsize** задають, кількість точок по вісі абсцис, на які розбивається діапазон магнітних полів і у яких обчислюються значення спектра. Приклад запису для роздільної здатності у 1024 точки:

Exp.specsize = 1024;

Поле **Harmonic** визначає у якому вигляді буде представлено змодельований спектр: спектр поглинання (0), перша (1) або друга похідна (2) спектра. Приклад запису для першої похідної спектра:

Exp.Harmonic = 1;

Для того, щоб задати експериментальне значення амплітуди модуляції у мТ використовують поле **ModAmp**. Наприклад:

Exp.ModAmp = 0.1;

Для завантаження файлу з експериментальним спектром ЕПР користуються функцією **epload**. Наприклад:

[B1,spec1] = eprload('C:\Spectra\1.DSC');

Для корекції фонові лінії експериментального спектра ЕПР використовують функцію **basecorr**. У загальному вигляді записують:

CorrSpec = basecorr(Spec,Dim,Ord);

де **Spec** – вхідний масив даних спектру по вісі ординат, **Dim** – розмірність спектра, для 1D спектра задається значенням 1, **Ord** – визначає форму фонові лінії, яку потрібно віднімати: 1 – лінійна, 2 – поліноміальна.

На рисунку 3.8 наведено приклад моделювання спектра ЕПР, що складається з трьох компонент різної інтенсивності з $S = 1/2$ з ізотропним g-фактором, що мають Лоренцеву форму лінії у відсутності надтонкої та супернадтонкої взаємодії.

```

clear, clf
% Parameters of the first paramagnetic center
Sys.g = [2.0027];
Sys.S = 1/2;
Sys.lwpp = [0 0.32]; %mT
% Parameters of the second paramagnetic center
Sys1.g = [2.00415];
Sys1.S = 1/2;
Sys1.lwpp = [0 0.27]; %mT
% Parameters of the third paramagnetic center
Sys2.g = [2.006];
Sys2.S = 1/2;
Sys2.lwpp = [0 0.5]; %mT

% Experimental parameters
Exp.mwFreq = 9.397292; %MW frequency, GHz
Exp.Range = [333.04 337.0360938]; %Magnetic field range, mT
Exp.specsize=1024; %Spectrum resolution
Exp.Harmonic=1; %Harmonic
Exp.ModAmp = 0.1; %Modulation amplitude, mT

% Spectra simulation
[BB,spc1] = pepper(Sys,Exp); %Spectrum for the first paramagnetic center
[BB2,spc2] = pepper(Sys1,Exp); %Spectrum for the second paramagnetic center
[BB3,spc3] = pepper(Sys2,Exp); %Spectrum for the third paramagnetic center
% Downloading the experimental spectrum
[B1,spec1] = eprload('C:\Results\Sio2Znac_4_600\11.DSC'); %Experimental spectrum
B1=B1/10; %Gauss to mT
spec1=basecorr(spec1,1,0); %Baseline correction

% Intensity of the spectra
spc1=0.12*spc1/max(abs(spc1)); %Intensity of the first paramagnetic center
spc2=0.26*spc2/max(abs(spc2)); %Intensity of the second paramagnetic center
spc3=0.011*spc3/max(abs(spc3)); %Intensity of the third paramagnetic center
spc=(spc1+spc2+spc3); %Intensity of the simulated spectrum

% Plotting all the spectra
plot(B1,spec1,'black',BB,spc1,'blue',BB2,spc2,'green',BB3,spc3,'magenta',BB,spc,'red');
xlabel('Magnetic field, mT');
ylabel('EPR spectra intensity, arb. un. ');
grid on;
legend('experimental','Simulated component','Simulated component','Simulated component','Sum of simulated components');

```

Рисунок 3.8 – Приклад програми, що використовує функції Easyspin для моделювання спектра ЕПР, що складається з трьох компонент різної інтенсивності з $S = 1/2$, з ізотропним g-фактором, що мають Лоренцеву форму лінії у відсутності надтонкої та супернадтонкої взаємодії

Спектри ЕПР у неперервному режимі були виміряні на сучасному спектрометрі фірми Bruker ELEXSYS E580 у Х-діапазоні частот (частота НВЧ ~ 9.39 ГГц).

Спектри ЕПР в інтервалі від 296 К до 120 К були виміряні в центрі колективного користування науковим обладнанням «ЕПР спектроскопія» НАН України, застосовуючи кріостат із продуванням газоподібним азотом (Рис. 3.9 а). Спектри ЕПР в інтервалі від 296 К до 5 К, виміряні в Інституті фізики АН ЧР (м. Прага, Чеська Республіка) із застосуванням кріостату із продуванням газоподібним гелієм (Рис. 3.9 б), були надані для обробки та аналізу.

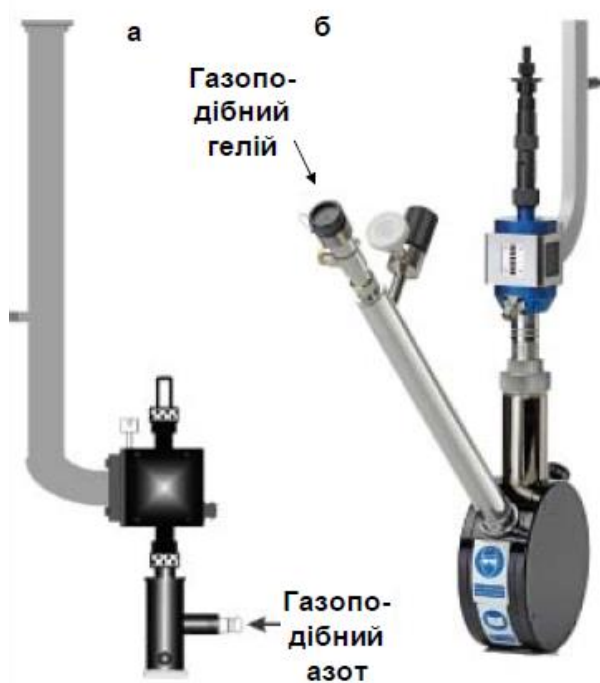


Рисунок 3.9 - Кріостати для продування газоподібним азотом (а) та газоподібним гелієм (б) [38]

При вимірювання спектрів ЕПР було використано резонатор ER 4122SHQE з TE_{011} модою та максимальною добротністю $Q = 10000$ (Рис. 3.10). Зразки було поміщено до резонатору в кварцовій ампулі з діаметром 4 мм.

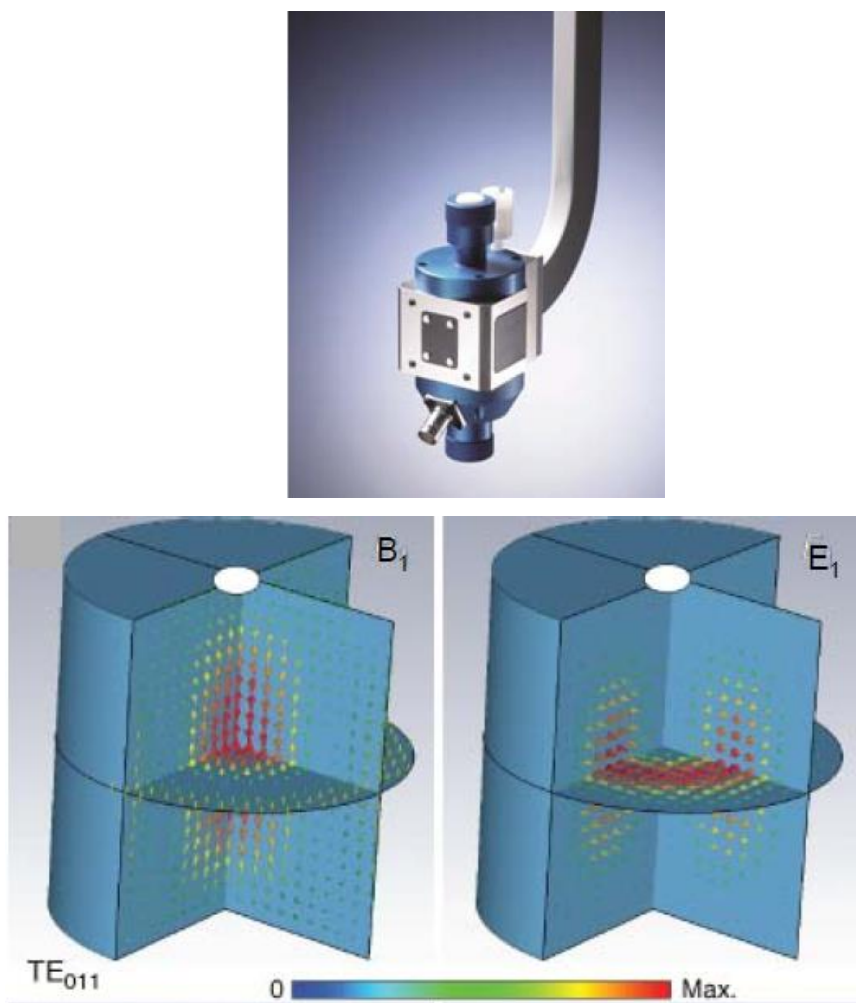


Рисунок 3.10 - Резонатор ER 4122SHQE (зверху) та розповсюдження інтенсивності електричного (E_1) та магнітного (B_1) полів у резонаторі з TE_{011} модою (знизу) [38]

У якості еталонного зразка було використано дефінілпикрилгідрозил $C_{18}H_{12}N_5O_6$ (ДФПГ), спектр ЕПР якого представляє собою симетричний синглет з ізотропним $g = 2.0036$.

Експериментальні параметри при вимірюванні спектрів ЕПР були обрані наступними: потужність НВЧ – 1.5 мВт, амплітуда модуляції – 0.1-0.4 мТ (в залежності від ширини лінії ЕПР), частота модуляції – 100 кГц, стала часу – 60-120 мс, роздільна спектральна здатність – 1024 точок.

3.2 Досліджувані зразки

У даній роботі було досліджено зразки пірогенного кремнезему інфільтровані «витриманим» люмінесцентним розчином $\text{Zn}(\text{acac})_2$ з концентраціями 1% и 4% до та після термічного відпалу за 600°C в атмосфері повітря. В результаті було отримано кремнезем-вуглецеві зразки з силікатом цинку на поверхні ($\text{SiO}_2\text{:C/Zn}$) (Рисунок 3.11).

Пірогенний кремнезем з питомою поверхнею $295 \text{ м}^2/\text{г}$ та середнім розміром частинок 10-12 нм було виготовлено на Калуському дослідно-експериментальному заводі ІХП НАН України.

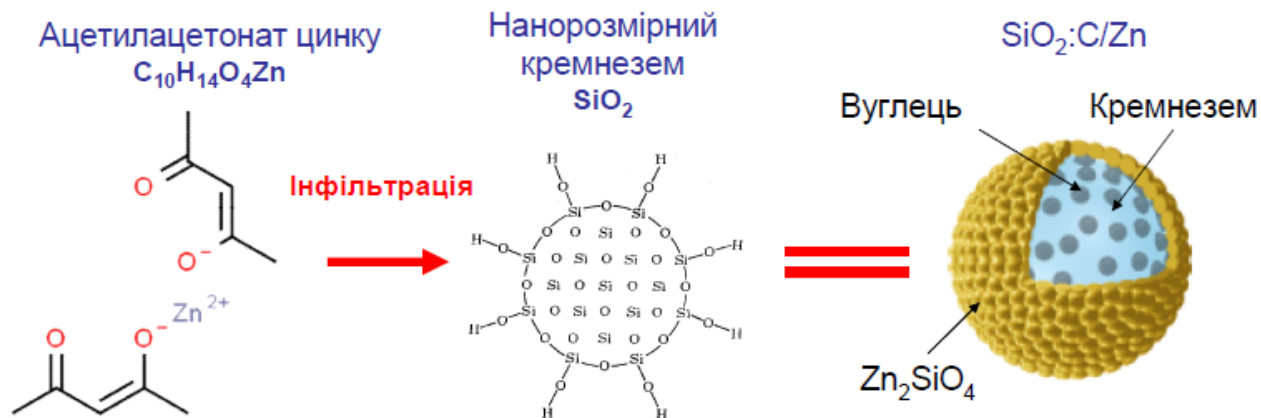


Рисунок 3.11 – Схема синтезу досліджуваних зразків $\text{SiO}_2\text{:C/Zn}$

Висновки до III-го розділу

1. Представлено детальний опис та блок-схему спектрометра ЕПР ELEXSYS E580 фірми Bruker, резонаторів та кріостатів, на яких проводились дослідження нанокompозитів $\text{SiO}_2\text{:C/Zn}$ у широкому температурному інтервалі.
2. Приведено експериментальні параметри, використані при вимірюванні спектрів ЕПР, та описано процес обробки, аналізу та апроксимації спектрів ЕПР.
3. Описано процес синтезу досліджуваних нанокompозитів $\text{SiO}_2\text{:C/Zn}$.
4. Показано метод отримання експериментальних даних у програмному модулі Easyspin.

РОЗДІЛ IV ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ АНАЛІЗ

4.1 Експериментальні результати

У вихідних зразках пірогенного кремнезему сигналів ЕПР спостережено не було. На Рисунку 4.1 показано порівняння спектрів ЕПР, виміряних за $T = 296$ К у досліджуваних $\text{SiO}_2\text{:C/Zn}$ зразках із різною концентрацією розчину $\text{Zn}(\text{асас})_2$ до і після термічного відпалу.

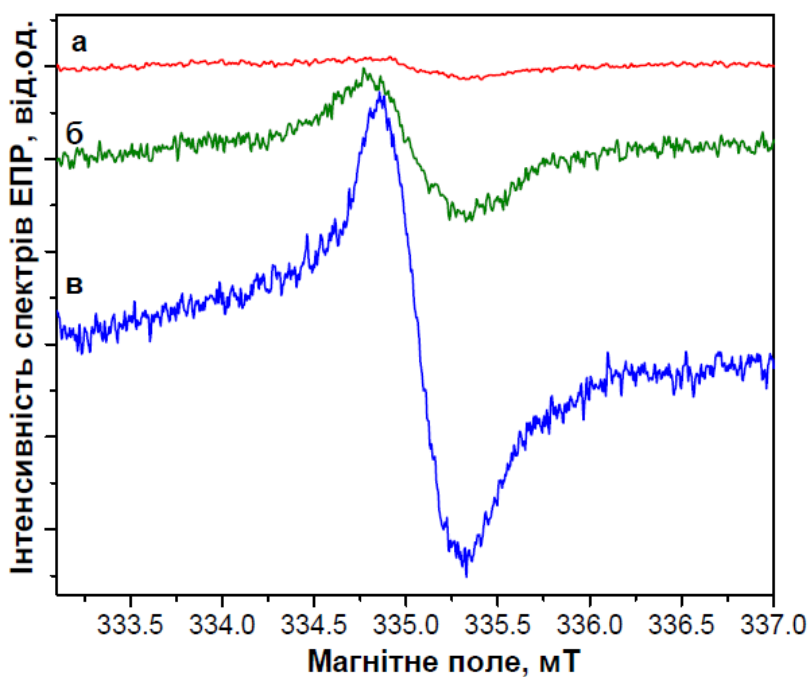


Рисунок 4.1 – Спектри ЕПР, виміряні у зразках $\text{SiO}_2\text{:C/Zn}$ за $T = 296$ К із концентрацією розчину $(\text{Zn}(\text{асас})_2)$ 1% після термічного відпалу за температури $T_{\text{ann}} = 600^\circ\text{C}$ (а) та із концентрацією розчину $(\text{Zn}(\text{асас})_2)$ 4% до (б) та після термічного відпалу за температури $T_{\text{ann}} = 600^\circ\text{C}$ (в)

У $\text{SiO}_2\text{:C/Zn}$ зразках, отриманих шляхом інфільтрації «витриманим» люмінесцентним розчином Zn(асас)_2 з концентрацією 4% до відпалу спектрів ЕПР не спостерігалось оскільки в них концентрація парамагнітних центрів є нижче ніж нижня границя чутливості спектрометра ЕПР (10^9 спінів/мм³). Після відпалу цих зразків за 600°C був спостережний дуже слабкий спектр ЕПР із загальною спіновою концентрацією порядку $5.4 \cdot 10^9$ спінів/мм³ за кімнатної температури.

У $\text{SiO}_2\text{:C/Zn}$ зразках, отриманих шляхом інфільтрації «витриманим» люмінесцентним розчином Zn(асас)_2 з концентрацією 1% спектри ЕПР спостерігались як до, так і після відпалу за 600°C, із загальною спіновою концентрацією за кімнатної температури порядку $3.1 \cdot 10^{11}$ спінів/мм³ та $6.7 \cdot 10^{11}$ спінів/мм³, відповідно.

На Рисунок 4.2 показано температурну залежність спектрів ЕПР, виміряну у $\text{SiO}_2\text{:C/Zn}$ із концентрацією розчину (Zn(асас)_2) 4% після термічного відпалу за температури $T_{\text{ann}} = 600^\circ\text{C}$. З Рис. 4.2 видно, що інтенсивність спектра ЕПР зростає із зниженням температури.

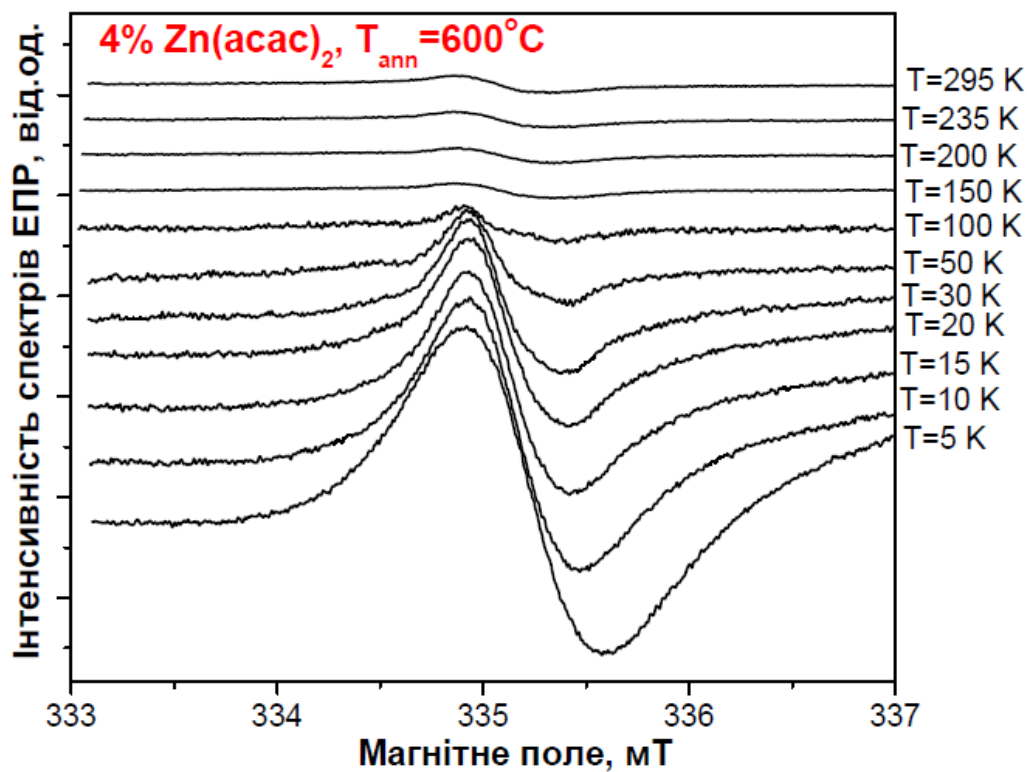


Рисунок 4.2 – Температурна залежність спектрів ЕПР, виміряна у зразках SiO₂:C/Zn із концентрацією розчину (Zn(acac)₂) 4% після термічного відпалу за температури T_{ann} = 600°C

4.2 Аналіз експериментальних результатів

Оскільки найбільшу концентрацію парамагнітних центрів було виявлено у $\text{SiO}_2\text{:C/Zn}$ зразках із концентрацією розчину $\text{Zn}(\text{асас})_2$ у 4% після їх термічного відпалу, то детальний аналіз спектрів ЕПР та їх температурної поведінки було проведено саме в цих зразках.

Моделювання спектрів ЕПР, виміряних у відпалених $\text{SiO}_2\text{:C/Zn}$ зразках із концентрацією розчину $\text{Zn}(\text{асас})_2$ у 4% за різних температур, дозволили розділити три сигнали у спектрі ЕПР (Рис. 4.3). Всі сигнали описуються Лоренцевою формою лінії та відносяться до парамагнітних центрів з $S = 1/2$.

Перший сигнал, позначений як I1, має $g = 2.0029(3)$, другий сигнал, позначений як I2, має $g = 2.0042(3)$, а третій із найменшою інтенсивністю, позначений як I3, має $g = 2.0062(3)$. Сигнали I1 та I2 мають температурно-залежні ширину та інтенсивність у температурному інтервалі вимірювань від 296 К до 10 К, в той час як сигнал I3 є практично температурно-незалежним.

Сигнал I1 має бути віднесений до обірваних зв'язків вуглецю, які зазвичай мають значення g -фактора у діапазоні між 2.0022 та 2.0035 [25]

Сигнал I2 з $g = 2.0042(3)$ можна віднести до кисень-центрованого вуглецевого радикала (одиначний електрон «центрований» на кисні: $\text{RO}\bullet$ або $\text{ROO}\bullet$, де R – вуглеводневий радикал) [26], аналогічно до тих, що попередньо було спостережено у $\text{SiO}_2\text{:C}$ нанокомпозитах [27; 28].

З [28 - 30] відомо, що сигнали ЕПР від sp^2 - та sp^3 - гібридизованих вуглецевих станів мають різну ширину лінії. Так, зазвичай для sp^2 -гібридизованого стану

вуглецю спостерігається ширина лінії ЕПР вища за 1 мТ, у той час як ширина лінії ЕПР для sp^3 -гібридизованого вуглецевого стану, як правило, має значення нижче, ніж 1 мТ. Оскільки спостережена ширина лінії для сигналів I1 та I2 менша за 1 мТ, то ці сигнали можна віднести до парамагнітних центрів, що відповідають sp^3 -гібридизованому стану вуглецю.

В свою чергу слабкий сигнал I3 з $g = 2.0062(3)$ та шириною лінії порядку 0.5 мТ можна віднести до потрійно-координованих обірваних зв'язків Si, які можуть утворюватись через присутність кисню та формування окисненого Si на поверхні нанокompозитів [32; 33].

На рисунку 4.3 показано температурну залежність інтегральної інтенсивності сигналів I_1 та I_2 , отриману з симуляції спектрів ЕПР. Теоретично її було описано наступним рівнянням:

$$I(T) = C / (T - \theta), \quad (4.1)$$

де C – температурно-незалежна стала, θ – константа Кюри-Вейса, яка має розмірність температури та пов'язана з взаємодіями між парамагнітними центрами (зазвичай обмінною взаємодією).

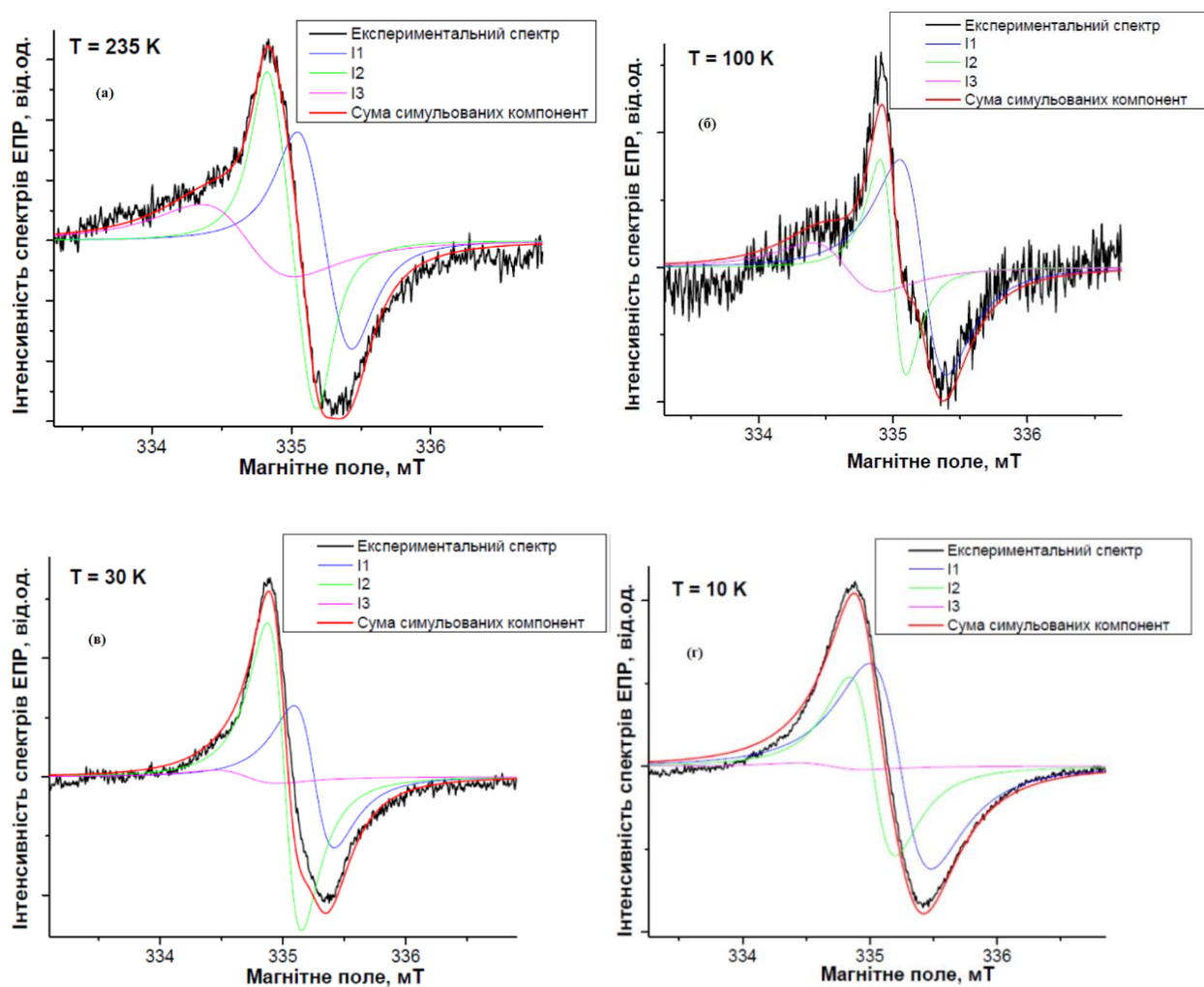


Рисунок 4.3 – Експериментальні (чорні лінії), компоненти модельованих сигналів ЕПР (сині, зелені, фіолетові лінії) та сума модельованих компонент (червоні лінії) сигналів ЕПР, виміряних у $\text{SiO}_2\text{:C/Zn}$ зразках із концентрацією розчину Zn(асас)_2 у 4% після їх термічного відпалу. (а) – $T = 235 \text{ K}$, (б) – $T = 100 \text{ K}$, (в) – $T = 30 \text{ K}$, (г) – $T = 10 \text{ K}$

Із погодження експериментальних даних на Рисунок 4.3 та рівнянням (4.1) було отримано значення константи Кюри-Вейса для центрів I1 та I2, яка складала $\theta = 0.5 \text{ K}$ та $\theta = 2.4 \text{ K}$, відповідно. Отримане позитивне та мале значення константи

вказує на слабку феромагнітну обмінну взаємодію в системі вуглецево-пов'язаних парамагнітних центрів.

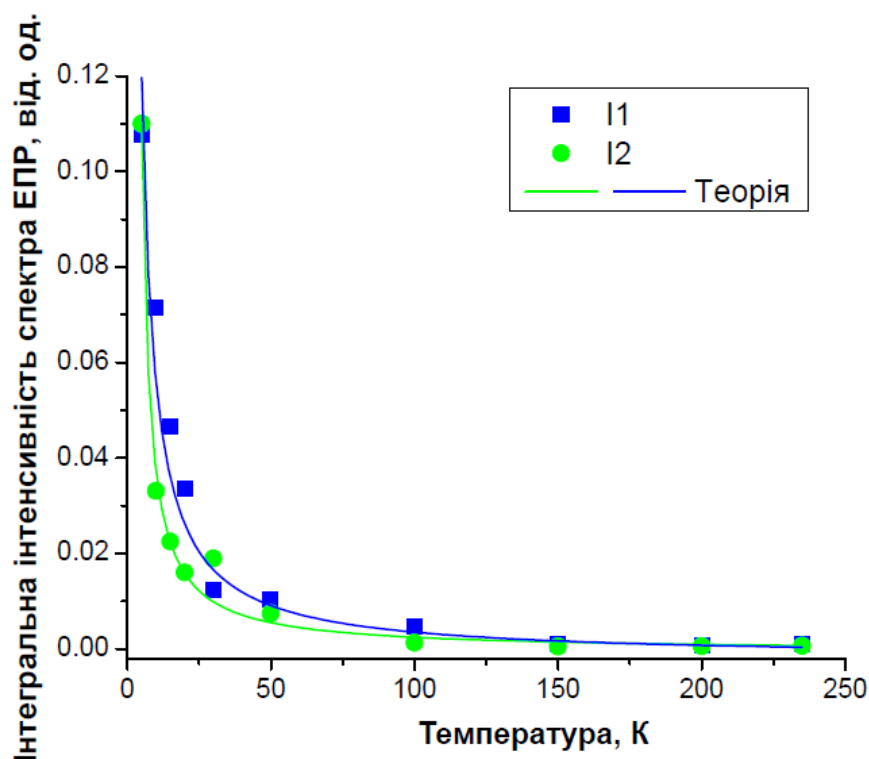


Рисунок 4.4 – Температурна залежність інтегральної інтенсивності сигналів ЕПР I1 та I2. Точки – експериментальні дані, лінії – теоретичний опис за допомогою рівняння (4.1)

На Рисунку 4.4 показано температурну залежність ширини сигналів ЕПР I1 та I2, отриману з симуляції спектрів ЕПР. З Рисунка 4.5 видно, що ширина лінії ЕПР збільшується із зниженням температури. Таку температурну залежність можна пояснити впливом обмінної взаємодії між спінами у системі вуглецево-пов'язаних центрів [34-36]. Зменшення ширини лінії ЕПР із підвищенням температури може бути пояснено термічно активованими стрибками, які стають

більш інтенсивними, і в результаті усереднюють ефективні локальні магнітні поля.

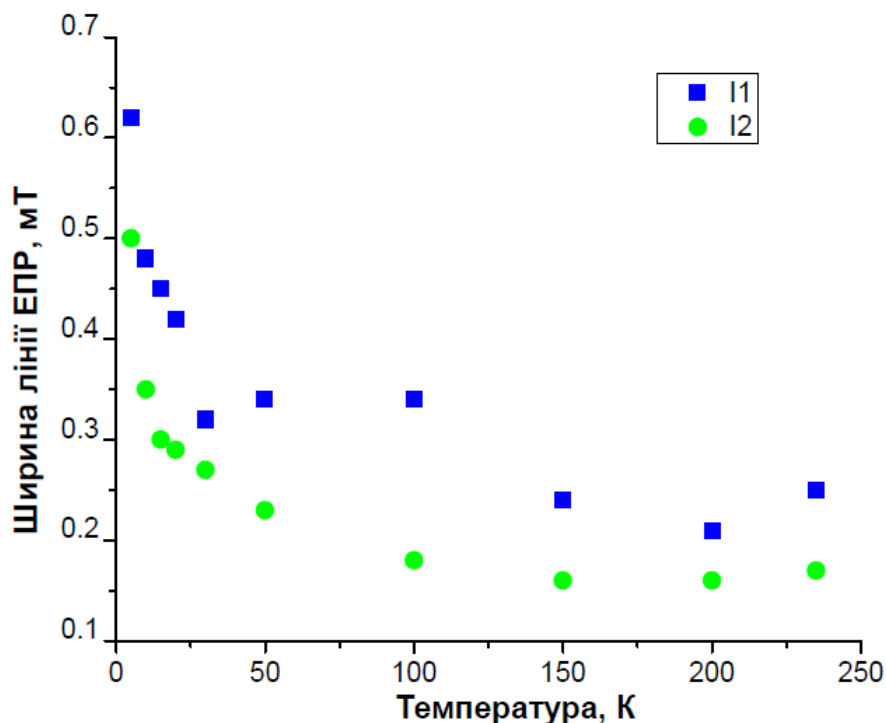


Рисунок 4.5 – Температурна залежність ширини сигналів ЕПР I1 та I2

Відомо, що обірвані зв'язки вуглецю виступають в ролі центрів безвипромінювальної рекомбінації [37], тому можна припустити, що попередньо спостережена ФЛ у витриманому розчині $\text{Zn}(\text{acac})_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ має бути пов'язана з присутністю кисень-центрованого вуглецевого радикала у sp^3 -гібридизованому стані.

Потрібно також зазначити, що сигналів ЕПР, які відповідають парамагнітним центрам, що зазвичай спостерігаються у ZnO спостережено не було.

Висновки до IV-го розділу

1. Досліджено вплив концентрації витриманого люмінесцентного розчину $\text{Zn}(\text{acac})_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, використаного в якості прекурсору для синтезу $\text{SiO}_2:\text{C}/\text{Zn}$ нанокompозитів, а також термообробки на властивості парамагнітних центрів отриманих $\text{SiO}_2:\text{C}/\text{Zn}$ нанокompозитів.
2. Встановлено, що збільшення концентрації розчином $\text{Zn}(\text{acac})_2$ та температури відпалу спричиняє збільшення спінової концентрації парамагнітних центрів у нанокompозитах $\text{SiO}_2:\text{C}/\text{Zn}$.
3. У спектрах ЕПР $\text{SiO}_2:\text{C}/\text{Zn}$ нанокompозитів було виявлено три парамагнітні центри з $S = 1/2$ Лоренцевої форми лінії, що були віднесені до обірваних зв'язків кремнію та вуглецю, а також до кисень-центрованого вуглецевого радикала.
4. З аналізу ширини лінії вуглецево-пов'язаних парамагнітних центрів їх було віднесено до вуглецевих центрів у sp^3 -гібридизованому стані.
5. З аналізу температурної залежності інтегральної інтенсивності та ширини лінії ЕПР вуглецево-пов'язаних парамагнітних центрів було встановлено, що існує слабка феромагнітна обмінна взаємодія в системі цих центрів.
6. Зроблено висновок, що попередньо спостережена ФЛ у витриманому розчині $\text{Zn}(\text{acac})_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ має бути пов'язана з присутністю кисень-центрованого вуглецевого радикала у sp^3 -гібридизованому стані.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

Робота направлена на вирішення актуальної наукової проблеми: встановленню фізичних властивостей парамагнітних центрів у нанокompозитах $\text{SiO}_2\text{:C/Zn}$, отриманих шляхом інфільтрації «витриманим» люмінесцентним розчином Zn(асас)_2 . У роботі розкрито основні властивості пірогенного кремнезему та нанокompозитів на його основі, методи їх отримання та властивості парамагнітних центрів у нанокompозитах $\text{SiO}_2\text{:C/Zn}$. Також наведено фізичні та експериментальні основи методу електронного парамагнітного резонансу, що було вжито для дослідження властивостей нанокompозитів $\text{SiO}_2\text{:C/Zn}$. Наведено опис спектрометра ЕПР та методику приготування зразків.

Основні висновки по роботі:

1. Встановлено, що збільшення концентрації вихідного розчину Zn(асас)_2 та термічного відпалу спричиняє збільшення спінової концентрації парамагнітних центрів у нанокompозитах $\text{SiO}_2\text{:C/Zn}$.
2. Встановлено, що спектр ЕПР у нанокompозитах $\text{SiO}_2\text{:C/Zn}$ складається з трьох сигналів, які було віднесено до обірваних зв'язків вуглецю, кисень-центрованого вуглецевого радикала та обірваних зв'язків кремнію.
3. Виявлено слабку феромагнітну обмінну взаємодію в системі вуглецево-пов'язаних парамагнітних центрів.
4. Встановлено, що вуглецево-пов'язані парамагнітні центри у нанокompозитах $\text{SiO}_2\text{:C/Zn}$ знаходяться у sp^3 -гібризованому стані.

Результати у нанокompозитах $\text{SiO}_2\text{:C/Zn}$, отриманих шляхом інфільтрації «витриманим» люмінесцентним розчином Zn(асас)_2 демонструють, що кисень-центровані вуглецеві радикали у sp^3 -гібризованому стані мають відповідати за ФЛ у розчині $\text{Zn(асас)}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Organic Chemistry On-Line Learning Center. Hydrocarbon Frameworks : Alkanes [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <http://www.chem.ucalgary.ca/courses/351/Carey5th/Ch02/ch2-0.html>
2. Сугоняко Д. В. «Диоксид кремния как армирующий наполнитель полимерных материалов» / Д. В. Сугоняко, Л. А. Зенитова. // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – №18. – С. 94–100.
3. Кремнеземы. Биологическое и медицинское значение кремнеземов [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <https://dommedika.com/farmakology/828.html>.
4. Зайцев В. Н. «Комплексообразующие кремнеземы. Синтез, строение привитого слоя и химия поверхности» / В. Н. Зайцев. – Харьков: Фолио, 1997. – 231 с.
5. HJSIL® Fumed Silica. Technology [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <http://www.hjsil.com/aboutus/Technology/>.
6. Barthel H. Fumed Silica-Production, Properties, and Applications / H. Barthel, L. Rösch, J. Weis // Organosilicon Chemistry II: From Molecules to Materials / H. Barthel, L. Rösch, J. Weis. – Weinheim: VCH, 1995. – С. 761–778.
7. Geometric and mechano-sorption modification of fumed nanosilica in the gaseous dispersion media / E. F.Voronin, L. V. Nosach, V. M. Gun'ko, B. Charnas. // Physics and Chemistry of Solid State. – 2019. – №20. – С. 22–26.
8. Формирование наночастиц диоксида циркония на кремнеземной матрице / [Н. В. Борисенко, В. М. Гунько, И. Я. Сулим та ін.]. // Поверхность. – 2006. – №11. – С. 240–253.
9. Zinc acetylacetonate (CAS 108503-47-5) [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <https://www.scbt.com/p/zinc-acetylacetonate-108503-47-5>.

10. Visible photoluminescence of aged $\text{Zn}(\text{acac})_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ solution: emission/excitation/kinetics study / A. Vasin, D. Kysil, G. Rudko, O. Isaieva // Proc. of International Research and Practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (NANO-2017), 23-26 August 2017 / A. Vasin, D. Kysil, G. Rudko, O. Isaieva. – Chernivtsi, Ukraine, 2017. – С. 338.
11. СТРУКТУРА МОДИФИЦІЮЮЩЕГО КОМПОНЕНТА В НАНОКОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ПИРОГЕННОГО КРЕМНЕЗЕМА И ОКСИДОВ Mg, Mn, Ni, Zn / Е. И. Оранская, Н. И. Даниленко, В. М. Богатырев, Ю. И. Горников. // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2011. – №2. – С. 258–261.
12. Наноккомпозиты MxOy/SiO_2 на основе пирогенного кремнезема и ацетатов Ni, Mn, Cu, Zn, Mg / В. М. Богатырев, Л. И. Борисенко, Е. И. Оранская, М. В. Галабурда. // Химия, физика и технология поверхности. – 2009. – №15. – С. 294–302.
13. Влияние содержания металлов на структурные характеристики неорганических наноккомпозитов MxOy/SiO_2 и $\text{C}/\text{MxOy}/\text{SiO}_2$ / [В. М. Богатырев, Е. И. Оранская, В. М. Гунько та ін.]. // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2011. – №2. – С. 135–146.
14. Гунько В. М. Структурно-адсорбционные характеристики углеродно-оксидных материалов / В. М. Гунько, В. В. Туров, Р. Лебода. // Теорет. Эксперим. Химия. – 2002. – №38. – С. 199–225.
15. Leboda R. Preparation and porous structure of carbon-silica adsorbents obtained on the basis of Ti, Co, Ni, Cr, Zn and Zr acetylacetonates and acetylacetone / R. Leboda, J. Skubiszewska-Zięba, J. Rynkowski. // Colloids & Surfaces A. – 2000. – №174. – С. 319–328.
16. Turov V. V. Changes in hydration properties of silica gel in a process of its carbonization by pyrolysis of acetylacetone Zn (Ti) acetylacetonates / V. V. Turov, R. Leboda. // J. Colloid Interface Sci.. – 1998. – №206. – С. 58–65.

- 17.«Магнитные свойства веществ и материалов» Казин Павел Евгеньевич / ХИМФАК МГУ. // Магнитные свойства веществ и материалов – 2016. – С. 7–22.
- 18.«Электронный парамагнитный резонанс» О. И. Мешков [Электронный ресурс]. Режим доступа до ресурсу: www.phys.nsu.ru
- 19.Квантовая радиофизика: магнитный резонанс и его приложения. Учеб. пособие. 2-е изд., перераб. - Под ред. В.И. Чижики. СПб.: Изд-во С.-Петербург. Ун-та. 2009. 700 с.
- 20.Сивухин Д.В. Общий курс физики. Том V, Часть 1. Атомная физика. (дописать издание)
- 21.Quantitative EPR / G. R.Eaton, S. S. Eaton, D. P. Barr, R. T. Weber. – Wien: Springer, 2010. – 185 с.
- 22.«Методы ЭПР и ЯМР в органической и элементоорганической химии».Черкасов В.К., Курский Ю.А., Кожанов К.А., Шавырин А.С., Бубнов М.П., Куропатов В.А. / Электронное учебное пособие.
- 23.ЭПР спектрометр Eleksys500. Стационарный режим, настройка и работа. Учебно-методическое пособие для специалистов в области ЭПР. – 2009. – С. 4-13.
- 24.Stoll S. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR / S. Stoll, A. Schweiger. // J. Magn. Reson.. – 2006. – №178. – С. 42–55.
- 25.Barklie R. C. Characterization of defects in amorphous carbon by electron paramagnetic resonance / Barklie. // Diam. Relat. Mater.. – 2003. – №12. – С. 1427–1434.
- 26.Phonon-assisted electronic transitions in phosphorus-doped n-type chemical vapor deposition diamond filmsPhonon-assisted electronic transitions in phosphorus-doped n-type chemical vapor depPhonon-assisted electronic

- transitions in phosphorus-doped n-type / [K. Haenen, K. Meykens, M. Nesládek та ін.]. // *Diam. Relat. Mater.*.. – 2001. – №10. – С. 439–443.
27. Infrared, Raman and magnetic resonance spectroscopic study of SiO₂:C nanopowders / [D. V. Savchenko, V. Vorliček, E. N. Kalabukhova та ін.]. // *Nanoscale Res. Lett.*.. – 2017. – №12. – С. 292–1–292–12.
28. Magnetic resonance and optical study of carbonized silica obtained by pyrolysis of surface compounds / [D. Savchenko, E. Kalabukhova, A. Sitnikov та ін.]. // *Adv. Mat. Res.*.. – 2014. – №854. – С. 99–104.
29. Characterization of the Free-Carbon Phase in Precursor-Derived Si-C-N Ceramics: I, Spectroscopic Methods / S. Trassl, G. Motz, E. Rössler, G. Ziegler. // *J. Am. Ceram. Soc.*.. – 2004. – №85. – С. 239–244.
30. Heat-treatment effect on the nanosized graphite π -electron system during diamond to graphite conversion / [B. L. Prasad, H. Sato, T. Enoki та ін.]. // *Phys. Rev. B.* – 2000. – №62. – С. 11209–11218.
31. Defect structure in lithium-doped polymer-derived SiCN ceramics characterized by Raman and electron paramagnetic resonance spectroscopy / [E. Erdem, V. Mass, A. Gembus та ін.]. // *Phys. Chem. Chem. Phys.*.. – 2009. – №11. – С. 5628–5633.
32. Pb1 defect study and chemical characterization of the Si(001) SiO₂ interface in oxidized porous silicon / [J. Cantin, M. Schoisswohl, H. von Bardeleben та ін.]. // *Surf. Sci.*.. – 1996. – №352. – С. 793–796.
33. Mrozowski S. Specific heat anomalies and spin-spin interactions in carbons: A review / Mrozowski. // *J. Low Temp. Phys.*.. – 1979. – №35. – С. 231–298.
34. Misra S. K. Role of exchange interaction in effecting spin-lattice relaxation: Interpretations of data on Cr³⁺ in Cu_{2+x}Cr_{2x}Sn_{2-2x} spinel and dangling bonds in amorphous silicon / Misra. // *Phys. Rev. B.*.. – 1998. – №58. – С. 14971–14977.

35. Andronenko S. I. Synthesis and characterization of polyureasilazane derived SiCN ceramics / S. I. Andronenko, I. Stiharu, S. K. Misra. // J. Appl. Phys.. – 2006. – №99. – С. 113907–1–113907–5.
36. Optical and magnetic resonance study of a-SiC_xN_y films obtained by magnetron sputtering / [D. Savchenko, V. Kulikovskiy, V. Vorlíček та ін.]. // Phys. Status Solidi B. – 2014. – №251. – С. 1178–1185.
37. Влияние температуры вакуумного отжига на край фундаментального поглощения и структурную релаксацию пленок a-SiC:H / [А. В. Васин, А. В. Русавский, В. С. Лысенко та ін.]. // ФТП. – 2005. – №39. – С. 602–607.
38. Reijerse E. Electron Paramagnetic Resonance Instrumentation / E. Reijerse, A. Savitsky. // Emagres. – 2007. – С. 187–206.
39. Barnes S. E. Theory of electron spin resonance of magnetic ions in metals / S. E. Barnes. // Advances in Physics. – 1980. – Vol. 30. – С. 801–938.
40. Rice W. D. Electron dynamics in single-walled carbon nanotubes : Master of Science / Rice W. D. – Houston, 2009. – 158 p.
41. Hasegawa H. Dynamical Properties of s-d Interaction / H. Hasegawa. // Progress of Theoretical Physics. – 1959. – Vol. 21. – С. 483–500.